ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

12

ДЕКАБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА · 1959

Адрес редакции: Москва, Ленинский проспект, 47,
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР
Телефон В 5-00-11, доб. 15

Технический редактор *Т. А. Михайлова*

Подписано к печати 19/XII-1959 г. Т-13646 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$ Бум. л. 7,5
Печ. л. 20.55+1 вклейка Уч.-изд. л. 24,2 Тираж 3225 Заказ 2327

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

ВИКТ. И. СПИЦЫН

ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СВЯЗИ С ХИМИЧЕСКИМИ ПРОБЛЕМАМИ СЕМИЛЕТНЕГО ПЛАНА

Доклад на VIII Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений, 26 мая 1959 г., Киев.

Утвержденные XXI съездом КПСС контрольные цифры развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 годы содержат в своих разделах много важных химических проблем. Известно, что семилетний план предусматривает огромный рост собственно химической промышленности.

Во всех ее отраслях стоит ответственная и неотложная задача максимальной механизации производственных процессов, автоматизации управления ими и разработки новых коррозионно-устойчивых конструкционных материалов для изготовления аппаратуры. В области химической науки наиболее важной задачей явится всемерное расширение теоретических исследований, способствующих разработке новых усовершенствованных технологических процессов и созданию синтетических материалов со свойствами, удовлетворяющими запросам современной техники.

Бурное развитие советской химии в предстоящие семь лет, несомненно, будет в огромной степени стимулировать работы по исследованию комплексных соединений в качестве промежуточных продуктов реакций, катализаторов или ингибиторов химических процессов и вообще как ценных по своим свойствам и практическим применениям материалов. Однако не только химическая промышленность и связанные с ней научные проблемы явятся объектами для приложения сил химиков-комплексников. Семилетний план ставит важные задачи и в других отраслях народного хозяйства, где используются химические методы технологии природного сырья или обработки полупродуктов.

Контрольные цифры развития народного хозяйства СССР на 1959—1965 годы предусматривают увеличение в несколько раз производства цветных и редких металлов. Усовершенствование методов вскрытия руд этих элементов, разработка новых приемов очистки их соединений от примесей и, наконец, выдача кондиционной продукции всегда, как правило, связаны с применением комплексных соединений. Мы можем быть уверены, что в этом направлении будет развиваться много исследований. В особенности плодотворным должно быть применение координационных соединений в процессах комплексной переработки руд цветных и редких металлов.

Производство полупроводниковых приборов получит в семилетии чрезвычайно большое развитие. Для этого потребуются материалы совершенно необычной высокой чистоты; их будет невозможно приготовить без использования известных или новых комплексных соединений. Все более возрастает роль комплексных соединений в качестве ферромагнетиков и сегнетоэлектриков.

В семилетнем плане уделяется большое внимание проблеме использования атомной энергии. Вступит в строй ряд атомных электростанций с различными типами реакторов. Атомная энергия начнет широко применяться для энергетических и транспортных двигателей. Ставится задача первостепенной научно-технической важности — овладение управляемыми термоядерными реакциями. В связи с этим нужно ожидать значительного расширения производства сырьевых и вспомогательных материалов атомной промышленности и соответствующего увеличения размеров химической переработки облученных веществ. Семилетний план намечает большое расширение использования в народном хозяйстве продуктов ядерного расщепления и радиоактивных изотопов.

В работах по теоретической и прикладной радиохимии комплексные соединения, в частности с органическими веществами, уже сейчас находят широкое применение. Достаточно напомнить, что получившие большое распространение экстракционные методы разделения радиоэлементов основаны обычно на образовании ими комплексных соединений с экстрагентом, которые затем в той или иной степени переходят в другую фазу, являющуюся избытком экстрагента или его смесью с разбавителем. Комплексные соединения часто образуются и при хроматографических процессах очистки и выделения радиоэлементов; в ряде случаев они используются при их разделении методами осаждения. Нужно ожидать, что исследование комплексных соединений радиоактивных элементов и внедрение полученных результатов в технологическую практику еще более разовьется в предстоящем семилетии.

Нельзя также опустить вопрос о возможной роли комплексных соединений при производстве и использовании вяжущих материалов в строительном деле. Семилетний план предусматривает огромное развитие производства строительных материалов в таких масштабах, которые позволят полностью обеспечить потребность в них нашей страны. Разработка новых видов цементов, использование комбинированных неорганических и органических вяжущих средств, например в бетонах с высокополимерными добавками, развитие методов повышения стойкости строительных материалов по отношению к атмосферным и другим воздействиям — эти и подобные работы, несомненно, создадут задачу глубокого изучения образующихся здесь соединений, которые во многих случаях могут иметь комплексный характер. Развитие этих исследований явится важной областью применения координационной химии в интересах народного хозяйства.

Переходя к конкретному вопросу о важнейших научных направлениях исследований в области химии комплексных соединений на предстоящее семилетие, необходимо прежде всего отметить один знаменательный факт, характеризующий развитие химии комплексных соединений за последние десятилетия: все более появляется работ, в которых изучаются комплексные соединения неорганических веществ с органическими веществами. Если на границе между неорганической и органической химией в настоящее время бурно развивается химия элементоорганических соединений, то мы наблюдаем аналогичную картину и в области координационной химии. Можно говорить об элементоорганической координационной химии. Этот раздел химии комплексных соединений приобретает сейчас особенное значение. В качестве примера можно указать на многочисленные соединения, играющие важную роль катализаторов в процессах полимеризации непредельных углеводородов. Как ясно из исследований последних лет, щелочной галогенид, триэтилалюминий и этилен образуют комплекс, который служит катализатором в реакции полимеризации этилена. Аналогичными свойствами обладает соединение четыреххлористого титана с триэтилалюминием и этиленом. Комплекс между тетрахлоридом титана и изобутиленом катализирует реакцию полимеризации изобутилена.

Карбонилы и гидридокарбонилы металлов образуются в качестве промежуточных продуктов на железо-кобальтовом катализаторе при получении углеводородов из водорода и окиси углерода по способу Фишера — Тропша. Аналогичные явления наблюдаются при восстановлении тиофена и во многих реакциях гидрирования или присоединения окиси углерода. Каталитическая роль карбонилов металлов при взаимодействии окиси углерода с ацетиленом, фталевым ангидридом и другими соединениями также зависит от образования промежуточных комплексных соединений. Следует добавить, что для самих карбонилов металлов известны сейчас многочисленные производные — гидридокарбонилы, оксикарбонилы, галогенокарбонилы и т. д. Тетракарбонил никеля, присоединяя протон, образует ион $[HNi(CO)_4]^+$, аналогично образованию иона аммония.

Синтез новых комплесных соединений указанного типа, особенно таких, которые могут быть полезны в производстве высокополимерных веществ, является одной из важнейших задач развития координационной химии. Синтетические работы должны быть тесно связаны с физико-химическими исследованиями структуры, а также механизма образования и реагирования этих веществ. Необходимо установить факторы, определяющие закономерности их строения и реакционную способность в зависимости от положения соответствующих элементов в периодической системе.

Следующее важное направление работ связано с развитием использования комплексонов. Известно широкое применение, которое получила натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты, так называемый трилон-Б, для растворения плохо растворимых солей кальция, бария и других элементов, для умягчения воды и т. д. Сейчас употребляется уже много различных марок комплексонов. Применение комплексонов может сыграть исключительно важную роль в технологии редких элементов. Известны трудности обогащения бериллиевых руд, содержащих мелкие вкрапления минералов этого элемента. Существующие методы обогащения не пригодны для концентрирования молибдена, находящегося в окисленных рудах.

Во всех этих случаях подбор подходящего комплексона для выщелачивания ценного компонента мог бы сыграть революционизирующую роль в технологии.

Следует отметить еще одно важное применение прочных растворимых комплексных соединений металлов, а именно при электрохимических процессах. Электролитическое получение кобальта, никеля и других металлов в состоянии высокой чистоты было бы значительно облегчено связыванием в виде комплексных соединений вредных примесей, присутствующих в электролите. В особенности это относится к процессам электрохимической рафинировки таких металлов, как висмут, сурьма и т. п.

Очевидно, необходима хорошо координированная совместная работа химиков-органиков и исследователей-комплексников для дальнейшего развития этой важной области химии комплексных соединений.

Не меньший интерес представляет теоретическая разработка проблемы синтеза органических осадителей с заданными свойствами для селективного выделения элементов или их групп. Несомненно, эти исследования должны охватывать всю периодическую систему. Отбор органических соединений следует производить из важнейших классов с наиболее характерными функциональными группами. Особое внимание должны привлекать вещества, способные к образованию внутрикомплексных соединений, например, основания Шиффа, основания Манниха и др. Применение органических осадителей-комплексообразователей имеет важное значение не только для успешного развития аналитической химии, но в ряде случаев и для технологических процессов. Можно отметить здесь

их роль при получении сверхчистых материалов для полупроводниковой техники, например при рафинировке германия и кремния.

Весьма перспективным методом в современной химической технологии и особенно в промышленности редких и радиоактивных элементов является экстракция. Сейчас выбор экстрагентов для производственных целей еще очень ограничен — трибутилфосфат, диэтиловый эфир, некоторые кетоны и высшие спирты, четыреххлористый углерод и иногда углеводороды. Подбор новых экстрагентов обычно производится чисто эмпирическим путем. Уже отмечалось выше, что важную роль в процессах экстракции играет комплексообразование между извлекаемым элементом и применяемым растворителем. Неотложной научной задачей является широкое испытание представителей различных классов органических веществ как комплексообразователей и растворителей по отношению ко всем элементам периодической системы, с целью разработки теоретических основ этой проблемы.

Внедрение методов экстракции в производство хотя бы важнейших редких элементов имело бы огромное народнохозяйственное значение, так как позволило бы перевести технологические процессы на непрерывный поток, резко уменьшить затрату реагентов и повысить качество получаемой продукции. Следует ожидать широкого использования экстракции при разделении и очистке редкоземельных элементов. Стоит на очереди промышленное применение экстракционных методов в технологии бериллия, ниобия, циркония и других редких элементов. Экстракция, несомненно, найдет дальнейшее применение в производстве отдельных радиоэлементов и радиоактивных изотопов без носителей.

Изучение комплексных соединений, получающихся при хроматографическом разделении элементов, также представляет собой весьма важную задачу. Известно, что комплексные ионы иногда обнаруживаются на поверхности ионообменника. Еще чаще они возникают при действии элюанта на сорбированное вещество. К этому случаю относится, например, элюирование сорбированных редкоземельных элементов лимонной, молочной и другими оксикислотами. Хроматографический метод позволяет получать очень чистые вещества, и, несомненно, он получит в семилетии дальнейшее широкое применение, в первую очередь для разделения редкоземельных элементов, получения чистых химических реактивов и радиоактивных изотопов высокой радиохимической чистоты.

В связи с указанными задачами нужна координированная работа технологов, синтезирующих новые ионообменные материалы, химиков-органиков, разрабатывающих состав элюантов, и химиков-комплексников и физико-химиков, изучающих механизм сорбции при хроматографическом процессе, а также состав соединений, образующихся в элюате. Не следует упускать из виду, что во многих случаях могут быть использованы в качестве сорбентов не только органические ионообменные смолы, но и различные неорганические вещества. Большого внимания заслуживает синтез новых элюантов, в частности высших оксикарбоновых кислот. Что касается ионообменников, то здесь внимание должно быть устремлено на синтез продуктов со специфическими функциональными группами, позволяющими выделять нужный элемент даже при большой ионной силе раствора. Конечной целью указанных работ является создание теории комплексообразовательной хроматографии, которая указывала бы условия разделения заданной смеси элементов.

Здесь были в первую очередь, и сравнительно подробно, отмечены задачи, связанные с изучением комплексных соединений, в которых важную роль играют входящие в их состав органические вещества. Это сделано потому, что, в общем, указанные направления являются новыми и нуждаются в поддержке и внимании. Неорганические комплексные соединения, к которым теперь следует перейти, представляют огромный интерес и будут играть в разрешении химических проблем семилетнего

плана не менее существенную роль. В результате многолетних исследований химии платиновых металлов школа Чугаева — Черняева разработала весьма совершенный метод аффинажа платины и ее спутников, который основан на глубоком изучении комплексных соединений указанных элементов. Данный метод, возможно, придется подвергнуть некоторому видоизменению в связи с задачей переработки платины новых богатых месторождений, найденных на востоке СССР. Кроме того, сейчас стоит задача использовать свойства комплексов иридия и рутения для получения этих металлов в состоянии особо высокой чистоты.

Работы по синтезу новых комплексных соединений платиновых металлов естественно будут продолжаться. Представляет интерес введение во внутреннюю сферу комплексов фосфина и различных сложных органических молекул. Но, по-видимому, еще большее значение имеет изучение механизма реакций комплексообразования в растворах, исследование процессов электрохимического восстановления комплексов платиновых металлов. В последнее время получены интересные данные по радиационному восстановлению платины и палладия под действием потока электронов. В исследовании комплексных соединений платиновых металлов должно быть расширено изучение магнитных свойств, применение парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии. Большое внимание необходимо уделить дальнейшему экспериментальному развитию правила транс-влияния Черняева и его теоретической трактовке. Наряду с платиновыми металлами все указанные исследования будут проводиться и с их традиционными спутниками в координационной химии — кобальтом, никелем, медью.

Чрезвычайно большие задачи стоят в области исследования химии комплексных соединений редких элементов; они изучены гораздо меньше, чем благородные металлы и родственные им элементы. Необходимо систематическое исследование соединений бериллия, всех редкоземельных элементов, галлия, индия и таллия, германия, циркония и гафния, ниобия, тантала и рения. Речь идет здесь как о комплексах типа фторидных, ферроцианидных и т. п., образуемых в растворах, так и о безводных соединениях, вроде продукта взаимодействия тетрахлоридов циркония и гафния с хлорокисью фосфора, недавно примененного для фракционированной разгонки с целью разделения указанных элементов.

Большого внимания заслуживает дальнейшее изучение гетерополикислот, образованных молибденом, вольфрамом, а также ванадием. Необходимо внести окончательную ясность в структуру и заряд их анионов, уточнить состав образуемых ими солей, синтезировать новые соединения этого класса. Необходимо всемерно развивать исследования комплексных соединений урана, тория, протактиния и других радиоактивных элементов, уделив особое внимание представителям транс-уранового ряда. Многие обычные элементы также представляют большой интерес для изучения в качестве комплексообразователей. Здесь нужно отметить бор, соединения которого могут послужить основой получения неорганических высокополимеров, алюминий, кремний, титан и фосфор. Кроме того, мало исследованы как комплексообразователи — сера и галогены. Развитие исследований по синтезу новых комплексных соединений должно сопровождаться таким же развитием работ по их термодинамике, кристаллохимии и физической химии. Большое внимание необходимо уделить изучению механизма образования комплексных соединений и определению их констант нестойкости, изучению равновесий, устанавливающихся в водных и неводных растворах комплексных соединений различных типов. Детальное изучение взаимного влияния атомов и атомных групп во внутренней сфере комплексов должно дать материал для дальнейшего развития теории химической связи в координационных соединениях, которая еще очень сильно отстает от имеющегося и быстро нарастающего экспериментального материала.

Здесь были изложены соображения об очень большом объеме задач, возникающих по химии комплексных соединений в связи с семилетним планом; их осуществление может быть вполне реальным, если обеспечить необходимую координацию научно-исследовательских работ между институтами Академии наук СССР и академий союзных республик, отраслевыми институтами и заводскими лабораториями, а также многочисленными кафедрами высших учебных заведений нашей страны. Кроме того, можно успешно развернуть совместные исследовательские работы с нашими друзьями-учеными стран народной демократии.

Когда-то Л. А. Чугаев говорил своим ученикам, что он хотел бы развить химию комплексных соединений платиновых металлов в таком размере, чтобы она могла сравниться с органической химией. Сейчас химия комплексных соединений далеко вышла за пределы производных платины, кобальта и никеля и завет великого русского химика может быть выполнен его научными потомками.

Семилетний план ставит перед советскими химиками большие и сложные проблемы. Однако наше государство дает своим ученым и большие возможности для решения этих проблем. Можно быть уверенным, что советские химики-комплексники синтезируют в предстоящие семь лет много новых оригинальных комплексных соединений, разовьют теорию их строения, широко внедрят в технологическую практику применение комплексных веществ, интенсифицирующих производство, и этим внесут свой достойный вклад в реализацию великих решений XXI съезда КПСС.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
28. VII. 1959

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959. № 12

А. И. ЛЕОНОВ

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СПЕКАНИЕ И СОБИРАТЕЛЬНУЮ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ОКИСЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Окислы при высоких температурах находятся во взаимодействии с окружающей атмосферой. Изменение давления кислорода в газовой среде влияет на кинетику физико-химических процессов (химических реакций, спекания, рекристаллизации) в окислах. Кастелл, Дилонт и Варрингтон [1] наблюдали, что реакция между окисью магния и глиноземом при 1500° в вакууме в присутствии паров магния протекает в несколько раз быстрее, чем в воздухе. Будников и Тресвятский [2] обнаружили более интенсивную спекаемость окиси хрома в вакууме и азота, чем в окислительной среде при 1500—1600°.

Воздействие газовой среды на кинетику физико-химических процессов в окислах можно объяснить следующим образом. Во-первых, по [3, 4] активирование окисла происходит в результате нарушения в нем стехиометрического состава, т. е. возникновения более или менее значительного избытка металла или его недостатка. При понижении в атмосфере парциального давления кислорода последний частично переходит из окисла в газовую фазу, а в решетке образуются пустые кислородные узлы (анионные вакансии). В такой обогащенной дефектами решетке с большей легкостью осуществляется диффузия. Вторым фактором, могущим активировать твердое вещество, является сам акт диссоциации. Окисел находится в химическом взаимодействии с кислородом атмосферы, и равновесие осуществляется динамически, т. е. посредством актов диссоциации и ассоциации. Чем большее количество обратимых превращений (диссоциация $\rightleftarrows$ ассоциация) будет совершаться в окисле в единицу времени, тем более активно в нем будут протекать химические и физические процессы. Таким образом, кинетика физико-химических процессов зависит от степени диссоциации окисла, которую можно изменять путем изменения либо температуры, либо давления кислорода в газовой фазе.

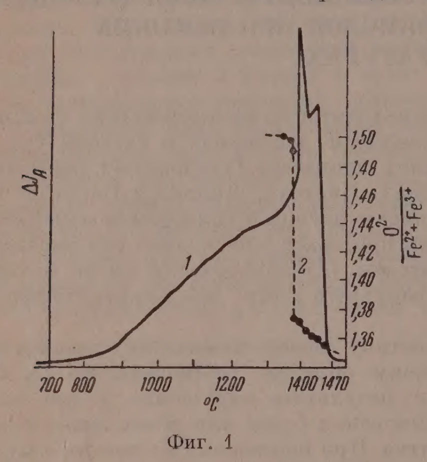
Действие газовой среды на окись железа при изменении температуры со всей отчетливостью обнаруживается при помощи эманационного метода [5]. Введенное в окись железа радиоактивное вещество (радиоторий) образует радиоактивый газ, интенсивность выделения которого зависит от степени подвижности атомов в решетке окиси железа и проницаемости последней. Как видно из фиг. 1, выделение радиоактивного газа из окиси железа начинает возрастать от 800°, достигая максимума ~1400°, и затем резко падает. Согласно кривой потери веса [6], изображенной на фиг. 1, Fe_2O_3 существует вплоть до 1388°, так как упругость диссоциации Fe_2O_3 здесь ниже давления кислорода в воздухе (160 *мм* рт. ст.). Однако окисел находится в динамическом взаимодействии с кислородом воздуха, которое может быть выражено формулой:

$$3Fe_2O_3 \leftrightarrows 2Fe_3O_4 + {}^1/_2\,O_2.$$

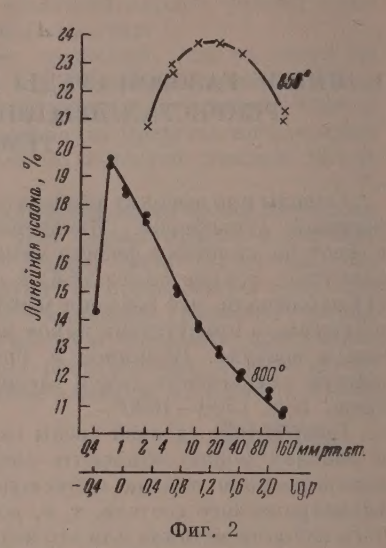
Чем выше температура, тем интенсивнее протекает этот процесс. Выше

1388° образуется Fe_3O_4, упругость диссоциации которого очень мала ($PO_2 = 1 \cdot 10^{-12}$ *атм* при 1400°).

Изменение давления кислорода в газовой фазе также вызывает изменение интенсивности спекания окиси меди [7]. Как видно из фиг. 2, при изотермическом нагревании окиси меди (800°) по мере уменьшения давления кислорода в печи величина линейной усадки образцов из окиси меди возрастает и достигает максимального значения при давлении кислорода 1 *мм*, когда начинается образование закиси меди. При 850° максимум спекания находится в пределах 10—20 *мм*. Как видно из приведенных



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Диссоциация окиси железа в воздухе.

1 — изменение выделения радиоактивного газа из окиси железа при нагревании со скоростью 10° в минуту; (ΔJ_A — изменение электрического тока); *2* — кривая потери веса окиси железа, выраженная в отношении $\frac{O^{2-}}{Fe^{2+}+Fe^{3+}}$

Фиг. 2. Влияние давления кислорода на величину линейной усадки окиси меди при обжиге. Выдержка при заданных температурах 1 час.

данных, максимальная величина усадки наблюдается тогда, когда давление кислорода в газовой фазе равно упругости диссоциации окиси меди.

В настоящем сообщении приводятся экспериментальные данные по спеканию двуокиси кремния и спеканию и рекристаллизации окислов титана, магния, хрома и алюминия в различных газовых средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов применялись химически чистые препараты окислов с размером частиц не более 5—7 μ. Порошки прессовались под давлением 500 *кг/см*² в виде прямоугольных призмочек размером 30 × × 7 × 3 *мм*. Нагревание образцов до 1500° осуществлялось в трубчатой платиновой печи. Опыты при температурах выше 1500° проводились в молибденовой печи, устройство которой показано на фиг. 3. Образец *1* помещается на подставке в корундовой трубке, через которую пропускается газ. Во время опыта в трубе поддерживается положительное давление. Пространство печи, в котором расположен молибденовый нагреватель *3*, отделено другой корундовой трубой *4*. Нагреватель находится в атмосфере газообразного аммиака также под положительным давлением. Зазор *5* между корундовыми трубами, *2* и *4* сообщается с воздухом. Такое устройство печи необходимо для предотвращения проникновения паров

молибдена в испытуемый образец, а также для предотвращения окисления молибденового нагревателя во время опытов в окислительной атмосфере, так как при высоких температурах корундовые трубы становятся газопроницаемыми. Температура образца *1* измерялась оптическим пирометром *6*; *7* — зеркало, *8* — смотровое стекло. В качестве газовых сред применялись воздух, аргон, углекислый газ и водород (табл. 1).

Таблица 1

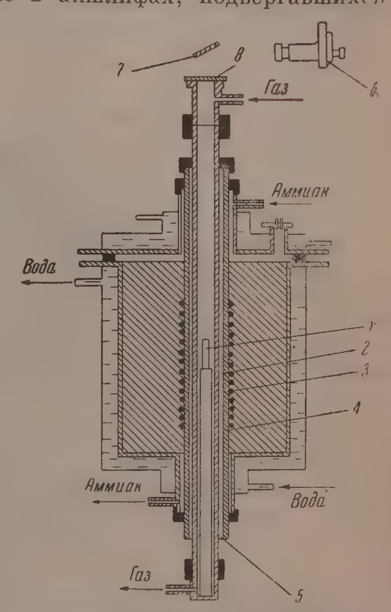
Парциальное давление кислорода в газах при температурах опытов

Газ	p_{O_2} в *атм*	
	1500°	1750°
Воздух	0,21	0,21
Аргон с содержанием 0,4% O_2	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
Углекислый газ	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$
Водород с содержанием 2,36% H_2O	$1{,}1 \cdot 10^{-12}$	$7{,}4 \cdot 10^{-11}$
Водород с содержанием 0,013% H_2O	$5{,}0 \cdot 10^{-17}$	$3{,}28 \cdot 10^{-15}$

Спекание образцов характеризовалось величиной линейной усадки, для чего до опыта и после опыта измерялась длина образцов и рассчитывалось изменение их длины в процентах. Величина кристаллов измерялась на металлографическом микроскопе в аншлифах, подвергавшихся травлению. Фазовый состав образцов определялся при помощи рентгеновского и микроскопического анализов.

Двуокись титана. Влияние газовой среды на спекание и рекристаллизацию двуокиси титана исследовалось при температурах 1350 и 1550° и 2-часовой выдержке при заданной температуре. При 1350° линейная усадка образцов равнялась в воздухе 18,2%, в аргоне 20,7%. Образцы были мелкокристаллические, светло-желтого цвета, механически прочные. Спекание в аргоне протекало интенсивнее, чем в воздухе. Диссоциация двуокиси титана протекает по уравнению: $2TiO_2 = Ti_2O_3 + {}^1/_2O_2$. Приводим значения упругости диссоциации двуокиси титана, вычисленные при помощи имеющихся термохимических данных [8] (табл. 2).

Согласно расчетным данным, двуокись титана при 1500° и выше в аргоне должна переходить в соединение с пониженной валентностью, что и подтверждается приводимыми ниже опытами. При 1550° в аргоне наблюдалось разбухание образцов двуокиси титана и образование по периферии второй фазы, обедненной кислородом [9, 10]. Периферическая часть образца представляла собой пористый материал, испещренный множеством трещин (фиг. 4, *а*). Средняя часть слагалась крупными кристаллами двуокиси титана, по границам зерен наблюдалось образование второй фазы в зачаточном состоянии (фиг. 4, *б*). Образцы темно-синего цвета, пористые, непрочные. По нашим измерениям весовым методом диссоциация двуокиси титана в водороде начиналась при 950°. Образцы, обож-



Фиг. 3. Молибденовая высокотемпературная печь

женные при 1550° в воздухе, были однородные, без трещин, прочные, светло-желтого цвета (фиг. 5). Собирательная рекристаллизация двуокиси титана в аргоне протекала более интенсивно, чем в воздухе. Размеры кристаллов при обжиге в аргоне достигали $200 \times 180\ \mu$, а в воздухе $60 \times 50\ \mu$.

Кремнезем. Исходным материалом служила кремневая кислота марки «ч. д. а.», предварительно прокаленная при 500°, представляющая собой тонкодисперсный пористый порошок, спекающийся с большой усадкой. Результаты опытов приведены в табл. 3.

Таблица 2

Упругость диссоциации двуокиси титана

Температура в °С	1350	1500	1750
p_{O_2} в *мм* рт. ст.	2,9	4,7	8,8

Опыты показали, что линейная усадка образцов кремнезема одинакова как в воздухе, так и в аргоне. Упругость диссоциации кремнезема при 1400° равняется $5{,}6 \cdot 10^{-18}$ *атм* [11], т. е. на много порядков ниже давления кислорода в воздухе и аргоне. Поэтому диссоциативное активирование практически не оказывало действия на скорость спекания кремнезема.

Окись магния. Спекание окиси магния проводилось в воздухе, аргоне, углекислом газе и водороде. Образцы готовились из окиси магния, полученной прокаливанием углекислого магния в течение 3 час. при 1300°. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Таблица 3

Спекание кремнезема

Температура обжига в °С	Продолжительность выдержки в часах	Линейная усадка в %	
		в воздухе	в аргоне
1000	1	9,5	9,4
1150	1	16,6	16,7
1400	1	36,0	36,0

Из табл. 4 видно, что удельные веса образцов окиси магния, обожженных в воздухе и водороде, отличаются незначительно. Образец, нагревавшийся в воздухе, дал линейную усадку 7,2%; истинная пористость равнялась 40,10%. В водороде усадка достигла 18%, а истинная пористость уменьшилась до 10,20%. Более высокая усадка в водороде происходила главным образом за счет уменьшения пористости в образце. Усадка 18% в воздухе достигалась лишь после восьмичасового нагревания образца окиси магния.

Влияние газовой среды на рекристаллизацию окиси магния изучалось в воздухе, аргоне и водороде, при температуре 1750° и выдержке

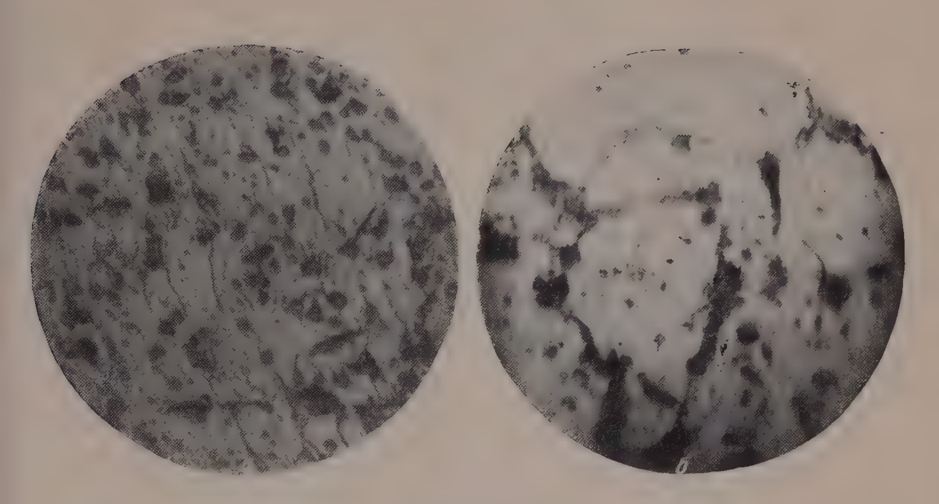
Таблица 4

Спекание окиси магния

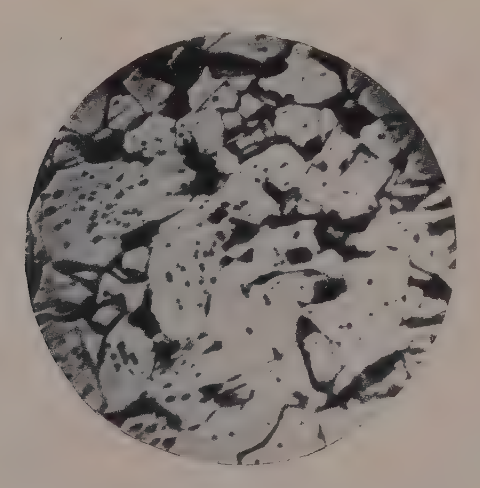
(Температура обжига 1500°; продолжительность обжига 1 час)

Свойства	В воздухе	В аргоне	В углекислом газе	В водороде
Линейная усадка в %	7,2	8,0	8,1	18,0
Объемный вес в $г/см^3$	2,13	—	—	3,21
Удельный вес в $г/см^3$	3,56	—	—	3,58
Открытая пористость в %	39,85	—	—	9,63
Истинная пористость в %	40,10	—	—	10,20

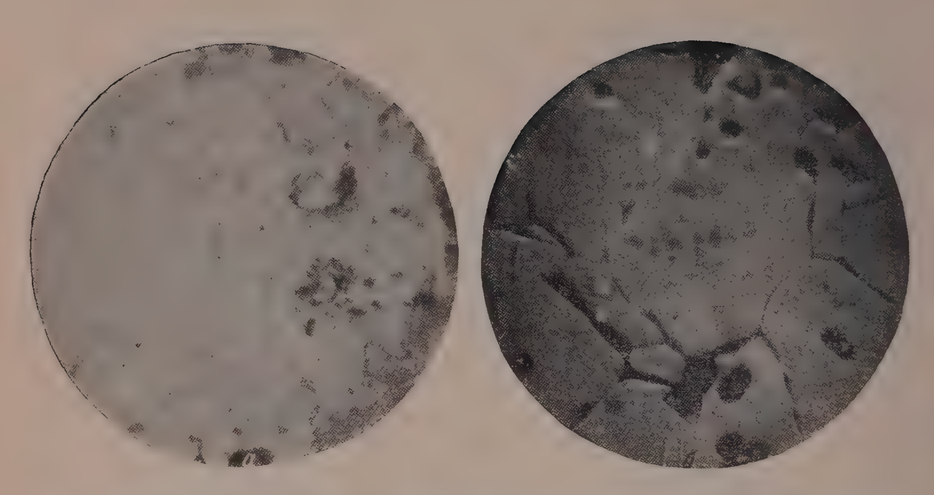
2 часа. Результаты опытов представлены на фиг. 6. Средний размер кристаллов в образцах, нагревавшихся в различных средах, равнялся: в воздухе $24 \times 24\ \mu$, в аргоне $40 \times 40\ \mu$, в водороде $160 \times 160\ \mu$. Чем меньше было парциальное давление кислорода в газовой фазе, тем интенсивнее протекал процесс собирательной рекристаллизации окиси магния.



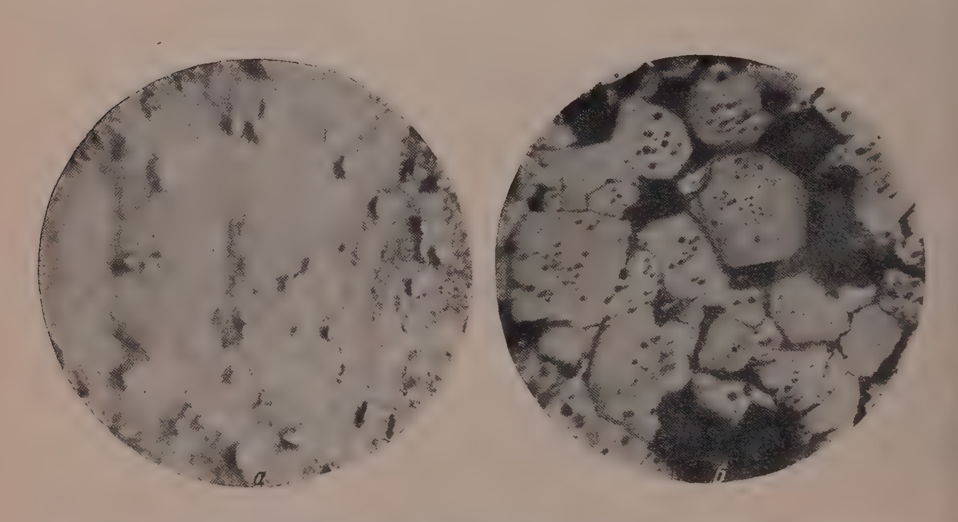
Фиг. 4. Микроструктура образца двуокиси титана, обожженного в аргоне. Температура обжига 1550°, выдержка 2 часа: *А* — микроструктура периферической фазы; свет отраженный. ×200. *Б* — микроструктура средней фазы: *а* — кристаллы двуокиси титана; *б* — фаза, обедненная кислородом; свет отраженный. ×200



Фиг. 5. Микроструктура образца двуокиси титана, обожженного в воздухе. Температура обжига 1550°; выдержка 2 часа; свет отраженный. × 200



Фиг. 6. Микроструктура образцов окиси магния, обожженных в воздухе (*а*), в водороде (*б*). Температура обжига 1750°; выдержка 2 часа; свет отраженный. × 315



Фиг. 7. Микроструктура образцов окиси хрома, обожженных в воздухе (*а*) и водороде (*б*). Температура обжига 1750°; выдержка 3 часа; свет отраженный. × 200

Упругость диссоциации окиси магния $MgO = Mg + {}^1/_2O_2$, вычисленная из термохимических данных [11], равняется при 1500° $p_{O_2} = 2,7 \cdot 10^{-8}$ *атм* и при 1750° $p_{O_2} = 1,4 \cdot 10^{-6}$ *атм*. В воздухе, аргоне и углекислом газе парциальное давление кислорода было значительно выше (см. табл. 1) упругости диссоциации окиси магния при соответствующих температурах, и при замене воздуха аргоном или углекислым газом наблюдалось сравнительно слабое активирование спекания и рекристаллизации окиси магния. В водороде указанные процессы протекали с большей интенсивностью. Рентгенографический и микроскопический анализы показали, что образцы, нагревавшиеся в водороде, как и образцы, нагревавшиеся в воздухе, представляли собой чистый периклаз.

Окись хрома. С еще большей силой, чем для окиси магния, наблюдалась зависимость скорости спекания и собирательной рекристаллизации окиси хрома от состава газовой среды. Результаты опытов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Спекание окиси хрома

(температура обжига 1750°; продолжительность обжига 3 часа)

Свойства	В воздухе	В аргоне	В водороде
Линейная усадка в %	3,5	17,5	21,0
Объемный вес в *г/см³*	3,04	4,62	—
Удельный вес в *г/см³*	5,38	5,37	—
Открытая пористость в %	38,60	1,40	—
Истинная пористость в %	43,60	13,96	—

Из табл. 5 видно, что удельные веса образцов окиси хрома, обожженных в воздухе и аргоне, одинаковы. Более высокая усадка в аргоне происходила за счет уменьшения пористости в образце окиси хрома. На фиг. 7 изображены микрофотографии аншлифов образцов, обожженных в воздухе и водороде при 1750° и выдержке 3 часа. В образце, обожженном в воздухе, кристаллы не обнаруживались; образец испещрен очень мелкими порами. В образце, обожженном в водороде, интенсивно протекала рекристаллизация окиси хрома, размер кристаллов которой достиг 80×65 μ. Если принять, что диссоциация окиси хрома протекает по реакции $Cr_2O_3 = 2Cr + 1,5O_2$, то по имеющимся расчетным термохимическим данным [8] упругость диссоциации окиси хрома при 1750° равняется $1,5 \cdot 10^{-10}$ *атм*. Рентгеновский анализ показал, что фазовый состав препарата окиси хрома оставался неизмененным после нагревания как в воздухе, так и в аргоне при 1750° и выдержке 3 часа.

Таблица 6

Спекание глинозема

Температура обжига в °С	Продолжительность выдержки в часах	Линейная усадка в %		
		в воздухе	в аргоне	в водороде
1500	1	5,5	5,5	5,5
1750	3	23	23	23

Окись алюминия. Исходным материалом служил глинозем, полученный из алюмоаммонийных квасцов марки «ч.д.а», четырехкратно перекристаллизованных и прокаленных при 1100°.

Как видно из табл. 6, спекание глинозема протекало с равной скоростью как в окислительной, так и восстановительной газовых средах, что объясняется чрезвычайно малой упругостью диссоциации Al_2O_3 при данных температурах: при 1500° $8,9 \cdot 10^{-22}$ *атм* и 1750° $4,7 \cdot 10^{-18}$ *атм* ([11], стр. 266). Приведенные значения упругости диссоциации Al_2O_3 не точны, так как рассчитывались для реакции диссоциации $Al_2O_3 = 2Al + 1{}^1/_2O_2$. Имеются сведения [12, 13], что при восстановлении гли-

позема углеродом при 1600—1800° образуется шпинель $AlO \cdot Al_2O_3$. Однако для этого соединения не имеется термохимических данных.

В образцах глинозема, обожженных в воздухе, аргоне и водороде при 1750° и выдержке 3 часа, величина кристаллов была одинаковая, в среднем 100 ×50 μ и максимальная 280 ×160 μ. Если пары воды, присутствующие в водороде, разлагать путем пропускания водорода через нагретые стружки металла, например магния, и приблизить таким образом давление кислорода к упругости диссоциации Al_2O_3, то, вероятно, при тех же температурах будет возможно интенсифицировать спекание глинозема.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Как показало исследование, изменение давления кислорода в газовой фазе оказывает существенное влияние на скорость спекания и собирательную рекристаллизацию окислов при высоких температурах. Таким образом, газовая среда оказывает воздействие на кинетику физико-химических процессов в окислах, и желательно оценить, как велико ее влияние. Рассмотрим несколько примеров.

Принято считать, что более высокой химической устойчивостью при высоких температурах обладают окислы с более высокой температурой плавления. Это мнение основывается на представлении Таммана [14—16], согласно которому в твердых окислах, солях и металлах при температуре, равной 0,57 от абсолютной температуры плавления данного вещества, начинается интенсивная диффузия атомов, разрыхление кристаллической решетки и спекание порошков. Если сопоставить температуры плавления окислов и их реакционную способность, то наблюдаются существенные отклонения от закономерности, установленной Тамманом. Так, кремнезем, т. пл. 1713°, должен быть менее устойчивым, чем двуокись титана, т. пл. 1840°. Однако на основании многочисленных сведений из технологии керамики и огнеупоров и исследований известно, что при температурах 1000—1600° в воздухе кремнезем является более устойчивым огнеупорным окислом по сравнению с двуокисью титана. Различное поведение сравниваемых окислов, по-видимому, обусловлено диссоциативным активированием. Упругость диссоциации кремнезема при 1400° $p_{O_2} = 5{,}6 \cdot 10^{-18}$ *атм.* Диссоциативное активирование поэтому практически не оказывает действия на кинетику физико-химических процессов в кремнеземе в атмосфере воздуха.

Упругость диссоциации двуокиси титана при 1400° $p_{O_2} = 4{,}5 \cdot 10^{-3}$ *атм* и сравнима с давлением кислорода в воздухе $p_{O_2} = 2{,}5 \cdot 10^{-1}$ *атм.* Как показали наши опыты, диссоциативное активирование процессов спекания и рекристаллизации окислов становится ощутимым тогда, когда упругость диссоциации окислов становится соизмеримой с парциальным давлением кислорода в газовой фазе. Очевидно, диссоциативное активирование оказывает существенное влияние на поведение двуокиси титана, особенно в газовой среде с пониженной концентрацией кислорода. По этой же причине кинетика физико-химических процессов в таких окислах, как Fe_2O_3, Mn_2O_3, Co_3O_4, Ni_2O_3 и других, в интервале температур, применяемых в технике, 1000—1700°, в значительной мере определяется диссоциативным активированием, так как при указанных температурах упругость диссоциации этих окислов значительна [7]. В последнее время возросло количество теоретических работ по изучению свойств нестехиометрических соединений, как, например, статьи о природе дефектов в ионных кристаллах и о роли нарушения стехиометрии в химии твердых тел [17, 18], исследование нарушения стехиометрии в системах MgO — FeO — Fe_2O_3, FeO — Fe_2O_3 — Al_2O_3 и FeO — Fe_2O_3 — Cr_2O_3 ([18], стр. 569), изучение изменений кристаллической структуры в окислах FeO и NiO при нарушении в них стехиометрии ([18], стр. 581), изучение свойств огнеупорных окислов ThO_2, Cr_2O_3 и ZrO_2 ([18], стр. 590). UO_2 ([18], стр.

608) при нагревании до 2000° в вакууме, аргоне, окиси углерода и других газовых средах.

Также известно, что магнезитовые, хромитовые и хромомагнезитовые огнеупоры, будучи стойкими при службе в окислительной атмосфере, быстро разрушаются в восстановительной газовой среде [19]. Как очевидно из наших опытов, ускорение спекания и рекристаллизации окислов магния и хрома при температурах 1500 и 1750° в восстановительной атмосфере наблюдалось вследствие их диссоциативного активирования. Диссоциативное активирование повышает и реакционную способность окислов, что вызывает понижение стойкости огнеупорных изделий при службе.

В восстановительной среде наиболее устойчивым является корунд, несмотря на то, что температура плавления его (2050°) значительно ниже таковой окиси хрома (2275°) и окиси магния (2800°). Корунд отличается от указанных окислов низкой упругостью диссоциации:

Окисел	MgO	Cr_2O_2	Al_2O_3
pO_3 в *атм* при 1750°	$1{,}4 \cdot 10^{-7}$	$1{,}5 \cdot 10^{-10}$	$4{,}7{,}10^{-18}$

Из изложенного очевидно, что газовая среда является важным фактором, воздействующим на кинетику физико-химических процессов в оксидных материалах при высоких температурах.

ВЫВОДЫ

1. Изучено влияние давления кислорода на спекание двуокиси кремния, спекание и рекристаллизацию окислов титана, магния и алюминия при высоких температурах.

2. Диссоциативное активирование процессов спекания и рекристаллизация в окислах при высоких температурах становятся ощутимыми тогда, когда парциальное давление кислорода в газовой фазе соизмеримо с упругостью диссоциации окислов.

3. При изготовлении керамики из чистых трудно спекаемых окислов (MgO, Cr_2O_3 и др.) можно интенсифицировать спекание ее путем обжига в газовой среде с малым парциальным давлением кислорода (водород, окись углерода, инертные газы, вакуум).

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
2.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Castell, S. Dilont, M. Warrington, Nature 153, 653 (1944).
2. П. П. Будников и С. Г. Тресвятский, Докл. АН СССР 95, № 5, 1041 (1954).
3. P. W. Klark, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. 49, N 7, 305—325 (1950).
4. С. С. Шалыт, Электропроводность полупроводников. Л., 1956, стр. 37.
5. K. E. Limens, Z. physik. Chem., 192, 1—56 (1943).
6. R. G. Richards, J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. 53, N 7, 432 (1954).
7. А. И. Леонов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1955, 805.
8. H. P. Tripp, B. W. King, J. Amer. Ceram. Soc. 38, N 12, 432—437 (1955).
9. С. М. Ария, М. П. Морозова, Э. Фольф, Ж. неорган. химии, 2, 13 (1957).
10. P. Assayag, M. Dode, R. Faivre, Compt. rend. 240, 1212 (1955).
11. Г. Шенк, Физико-химия металлургических процессов, т. 1, Киев, 1935, стр. 171, 202.
12. И. Е. Филоненко, И. В. Лавров, О. В. Андреева и Р. Л. Певзнер, Докл. АН СССР 115, 583 (1957).
13. Ж. Л. Верт, М. В. Каменцев, В. Н. Кудрявцев и М. И. Сохор, Докл. АН СССР 116, 834 (1957).
14. G. Tamman, Z. anorgan. Chem. 149, 64 (1925).
15. G. Tamman, Z. angew. Chem. 39, 869 (1926).
16. G. Tamman, A. Sworykin, Z. anorgan. Chem. 176, 46 (1928).
17. J. A. Hedvall, J. Soc. Glass Technology 40, N 196, 405 (1956).
18. J. White, Trans. Brit. Ceram. Soc. 56, 553 (1957).
19. A. E. Dodd, Trans. Brit. Ceram. Soc. 37, 339 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 12

Н. Н. МОСКВИТИН, М. М. ДУБИНИН и А. И. САРАХОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

СООБЩЕНИЕ 1. МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА КРИСТАЛЛАХ ЙОДИСТОГО И ХЛОРИСТОГО СЕРЕБРА

В обширной литературе по исследованию адсорбции паров воды на непористых кристаллических адсорбентах большое число работ посвящено изучению процессов, происходящих на ионных кристаллах. В последние годы наметился определенный интерес к изучению адсорбции воды на галогенидах серебра и свинца, обусловленный практическим применением этих веществ в виде аэрозолей в качестве ядер кристаллизации при искусственном засеве переохлажденных облаков. В связи с проблемой искусственного дождевания, имеющей важное народнохозяйственное значение, появилась необходимость всестороннего изучения свойств и механизма действия частиц аэрозолей AgJ и PbJ_2 как активных центров кристаллизации.

Воннегат [1], Шефер [2], Фурнье д'Альб [3] предполагали, что первичный акт в процессе образования искусственного дождя обусловлен адсорбцией паров воды на частицах AgJ и PbJ_2, введенных в виде аэрозолей в переохлажденное облако. Развивая эту мысль, Берстейн [4] допускает, что в процессе адсорбции происходит упорядочение сорбированных молекул воды в структуру нормального льда. Это вызывает нарушение фазового равновесия в переохлажденном облаке, которое приводит к обильной кристаллизации и последующему выпадению осадков.

Только немногие исследователи, в том числе Берстейн [4], Коултер и Кэнделе [5], занимались непосредственным изучением адсорбции паров воды на кристаллах AgJ и PbJ_2. Авторы пытались найти зависимость между адсорбцией этими веществами паров воды и их способностью служить ядрами кристаллизации и конденсации. Коултер и Кэнделе [5] изучали сорбцию паров воды на порошке AgJ при положительных температурах методом капиллярной бюретки и не заметили каких-либо особенностей в поведении йодистого серебра. Берстейн [4] исследовал сорбцию паров воды на порошках AgJ и PbJ_2 весовым методом как при положительных, так и при отрицательных температурах. Автор не обнаружил различия в характере изотерм адсорбции для AgJ и PbJ_2, несмотря на то, что кристаллы AgJ обладают более ярко выраженными свойствами служить центрами кристаллизации, а его растворимость на 5 порядков меньше растворимости PbJ_2. Измеренные изотермы адсорбции имели явно вогнутую форму в отличие от ранее известных изотерм адсорбции паров воды на ионных кристаллах, которые, как правило, являлись выпуклыми. Далее, Берстейн наблюдал толстые адсорбционные слои при всех температурах. Например, при 0° и относительном давлении 0,85 он обнаружил образование 100—110 мономолекулярных слоев. Противоречивые результаты опытов Берстейна не могут служить обоснованием адсорбционного механизма действия частиц AgJ и PbJ_2. Так же Коултер и Кэнделе [5] на основании своих исследований не смогли установить

связи между адсорбционными характеристиками кристаллов AgJ и их способностью служить зародышами.

В литературе нет ссылок на работы, в которых проводились бы сопоставления изотерм адсорбции паров воды, измеренных на кристаллах с гексагональной решеткой, аналогичной решетке льда, таких, как PbJ_2 и AgJ, являющихся центрами кристаллизации при введении их в переохлажденное облако, и на кристаллах, сходных по свойствам, но принадлежащих к иной кристаллографической системе (например, кубической), которые не являются центрами кристаллизации, например AgCl, CdJ_2 и др. В настоящем исследовании делается попытка сопоставления изотерм адсорбции на типичных представителях упомянутых групп кристаллических адсорбентов для достаточно широкого интервала температур.

[ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования изотерм адсорбции паров воды проводились на кварцевых микровесах Беринга и Серпинского [6] с чувствительностью $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ *г* при навеске в 1 *г*, которые позволяли вести измерения адсорбции на адсорбентах, обладающих удельной поверхностью до 0,015 *м²/г*. Конструкция весов подверглась изменению в связи с тем, что электростатические заряды, накапливающиеся на внутренней поверхности оболочки весов, металлических экранах и подвесках, вызывали эффекты, величины которых были того же порядка, что и измеряемая величина адсорбции. Первоначальная система защиты от электростатических помех,— обертывание наружной поверхности оболочки весов, заземленной алюминиевой фольгой,— оказалась недостаточной. Наиболее радикальным средством для устранения электростатических помех явилось местное золочение внутренней поверхности оболочки весов и их заземление [7].

Помимо того, в установке была изменена манометрическая часть. В связи с тем, что при адсорбции паров воды и бензола невозможно вымораживать пары ртути, мы отказались от применения ртутных манометров. Для измерения давлений в интервале от 10^{-4} до 1 *мм* рт ст. применялся манометр типа Пирани, а для более высоких давлений (от 0,5 *мм* рт. ст. и выше) применялся мембранный манометр с чувствительностью 0,05 *мм* рт. ст. Для термостатирования сорбционной трубки весов (объем ~ 1 *л*), в которой помещается адсорбент, сконструирован термостат, надежно работающий при температурах от +60 до —40° [8].

Поскольку в адсорбционных исследованиях при равных навесках всегда можно увереннее работать на образцах, имеющих возможно большую удельную поверхность, мы попытались получить тонкодисперсные порошки путем возгонки исходного препарата с последующей конденсацией паров в объеме аппарата при более низкой температуре. Возгонка осуществлялась в кварцевой трубчатой печи, а улавливание частиц происходило в электростатическом осадителе при напряжении 15 000 V. При всей своей простоте получение высокодисперсных порошков PbJ_2 методом возгонки имеет существенный недостаток, заключающийся в термическом разложении препарата с образованием значительного количества свободного йода. Порошок PbJ_2 обогащается кристаллами свинца или окиси свинца. Действительно, контрольные измерения сорбции воды на прогретом в вакууме образце PbJ_2, полученном возгонкой, показали, что после длительной откачки (несколько часов) при давлении $\sim 10^{-4}$ *мм*. рт. ст. при комнатной температуре на адсорбенте прочно удерживается 75—80 *μМ/г* воды. Мы предполагаем, что такая значительная величина остаточной сорбции обусловлена образованием кристаллогидратов типа $PbO \cdot PbJ_2 \cdot {}^1/_2\, H_2O$ или $3PbO \cdot PbJ_2 \cdot 2H_2O$ [9]. Во всяком случае, наличие примесей с характером окислов в изучаемом адсорбенте затрудняет или делает совершенно невозможной интерпретацию экспериментальных данных. По этой причине мы отказались от этого метода

и во всех последующих исследованиях применяли спектрально чистые кристаллические порошки йодистого свинца, йодистого и хлористого серебра, полученные осаждением из растворов в Институте чистых химических реактивов.

Для удаления с поверхности адсорбентов веществ, поглощенных из воздуха при хранении и в процессе подготовки навески, каждый адсорбент подвергался прогреву в чашке на весах при температуре 110—120° в течение 8—10 час. Верхний температурный предел диктуется тем, что при 120° исследуемые адсорбенты еще не спекаются и заметно не возгоняются. Первое обстоятельство особенно важно в отношении хлористого серебра, которое, как известно, при повышенных температурах склонно к спеканию. В связи с тем, что AgJ и AgCl на свету подвергаются фотолизу, все манипуляции с этими адсорбентами — взвешивание, загрузка весов и т. п.— производились при красном свете. Навеска адсорбентов составляла 0,75—0,8 *г*.

В качестве адсорбируемого вещества в наших исследованиях служила тщательно обезгаженная дистиллированная вода, которая находилась в припаянной к установке стеклянной ампуле, снабженной краном. На время измерения изотерм адсорбции бензола к установке припаивалась ампула с тщательно обезгаженным бензолом.

Все адсорбционные измерения проводились с одной и той же чашкой весов из молибденового стекла, промывавшейся до начала исследований кислотой и водой. Поверхность чашки составляла заметную величину по сравнению с поверхностью адсорбентов. Поэтому нами была измерена изотерма сорбции паров воды на этой чашке при различных температурах, что дало возможность вводить соответствующие поправки на измеренные величины адсорбции на исследуемых адсорбентах. Следует отметить, что эти поправки надежны до $p/p_s \leqslant 0,8$, а при бо́льших относительных давлениях, вследствие резкого роста изотерм адсорбции как на самой чашке, так и на изучаемых порошках, введение этих поправок становится неточным.

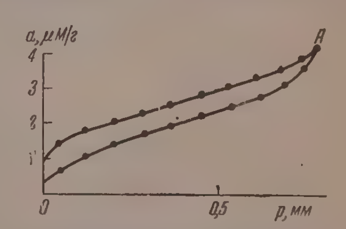
Нами проведено исследование адсорбции паров воды на кристаллах AgJ и AgCl в диапазоне температур от +20 до —20°. Полученные результаты представлены графически в виде изотерм на фиг. 1—4. На графиках по осям координат отложены величины адсорбции *a* $\mu M/г$ и относительные давления p/p_s или давления в миллиметрах ртутного столба. На графиках кривые *1* построены по экспериментальным точкам, а кривые *2* соответствуют изотермам адсорбции воды на собственно кристаллах AgJ и AgCl, т. е. из ординат кривой *1* вычтена величина адсорбции воды на стеклянной чашке. На фиг. 2 и 4 представлены только изотермы адсорбции воды при — 20° на собственно кристаллах AgJ и AgCl.

Все изотермы адсорбции паров воды, соответствующие типу II по классификации Брунауера, обратимы во всем интервале измеренных относительных давлений, и десорбционные точки удовлетворительно укладываются на адсорбционную кривую (для изотермы —20°, нижняя кривая фиг. 2 и 4). Измерения показали, что изотермы полностью воспроизводимы при всех температурах независимо от того, прогревался ли образец перед измерениями или нет. Существенно важно и то, что изотермы адсорбции для каждого адсорбента, измеренные при 20, 10, 0 и —20°, в общем совпадают между собой. Это является свидетельством того, что тепловой эффект адсорбции воды близок к теплоте конденсации. Исправленные изотермы адсорбции паров воды на AgJ и AgCl при 20°, начерченные по линейному уравнению теории полимолекулярной адсорбции, прямолинейны в интервале относительных давлений от 0,05—0,15 до 0,35—0,40. Из этих изотерм по методу БЭТ мы рассчитали емкости статистических мономолекулярных слоев a_m и величины удельных поверхностей порошков S. Так, для йодистого серебра $a_m = 1,32\ \mu M/г$, а для хлористого серебра $a_m = 0,54\ \mu M/г$. Следовательно, при 20, 10, 0° (—0,5°)

Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров воды на йодистом серебре при 20,10 и 0°. Слева вверх. в крупном масштабе показан начальный участок изотермы при 20°

при относительном давлении 0,8 на AgJ и AgCl адсорбируется около трех мономолекулярных слоев.

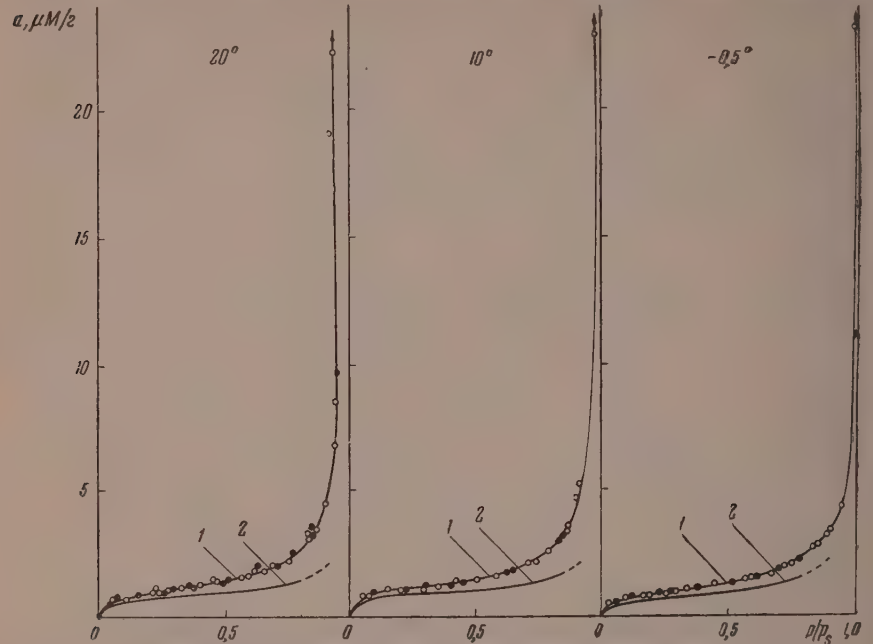
Труднее вычислить величины удельных поверхностей этих адсорбентов, поскольку величина площадки, приходящейся на молекулу воды в сплошном мономолекулярном слое, ω_0, по данным [10—13], колеблется от 11 до 26 Å² в зависимости от свойств адсорбирующей поверхности. Из изотермы адсорбции воды на AgJ при 20° мы вычислили значение константы c в уравнении Брунауера ($c = 9{,}96$). Жданов [13] при адсорбции воды на кварце получил значение $c = 11$, а при расчете удельной поверхности принимал ω_0 для воды, равной 26Å². Основываясь на близком соответствии значений константы c, вычисленной нами и в работе [13], мы приняли для расчета удельной поверхности AgJ для воды $\omega_0 = 26$ Å². Расчет дал для порошка AgJ $S = 0{,}2$ *м²/г*. Аналогичный расчет величины удельной поверхности порошка AgCl из изотермы адсорбции паров воды при 20° показал, что $S = 0{,}08$ *м²/г* (величина удельной поверхности, рассчитанная по бензолу, принимая $\omega_0 = 50$ Å², составляет 0,035 *м²/г*).



Фиг. 2. Изотерма адсорбции паров воды на кристаллах йодистого серебра при —20°

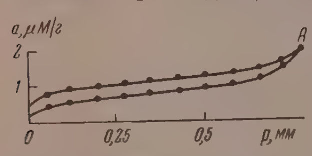
Интересные особенности сорбции воды наблюдаются при —20°. Нижние кривые полностью обратимы до тех пор, пока в системе давление паров воды не превышало 0,77 *мм* рт. ст., т. е. упругости насыщенного пара над льдом при —20°, другими словами, когда не создавалось пересы-

щения водяных паров. Максимальная величина сорбции на AgJ при давлении, близком 0,77 *мм*, равна примерно 4 μ*M/г*, т. е. немногим более трех мономолекулярных слоев. На AgCl при тех же условиях величина сорбции составляла 2 μ*M/г* или около четырех мономолекулярных слоев. Если же создать в системе пересыщение, то в первые 15 мин. привес ад-



Фиг. 3. Изотермы адсорбции паров воды на хлористом серебре при 20, 10 и —0,5°

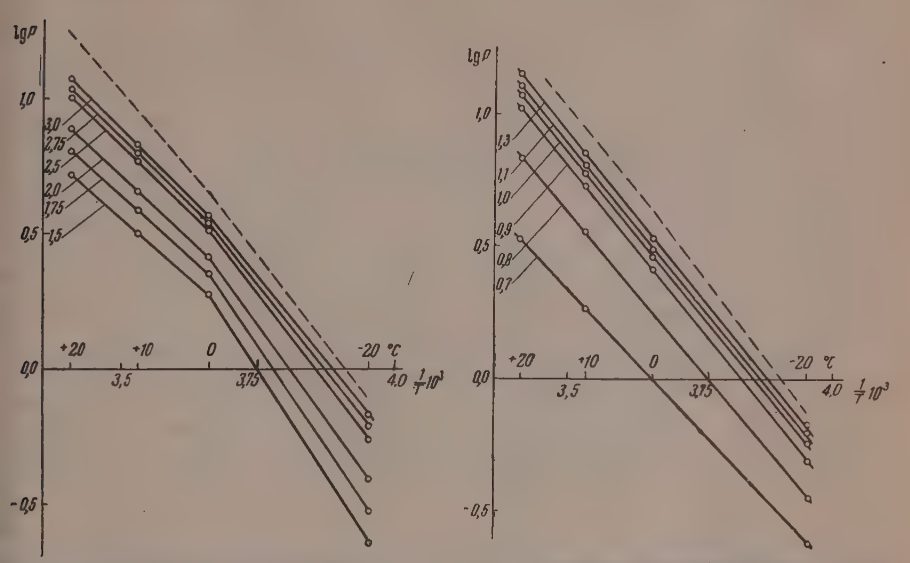
сорбента резко возрастал и соответствовал нескольким десяткам микромолей воды на грамм адсорбента, затем по мере установления в системе адсорбционного равновесия количество адсорбированной воды уменьшалось. Через 2,5—3 часа устанавливалось равновесие, при этом количество адсорбированной воды было равно тому, которое соответствовало давлению паров воды 0,77 *мм* (точка *A* на фиг. 2 и 4). После создания в системе пересыщения десорбционные точки уже не укладывались на адсорбционную кривую, но устойчиво ложились выше (верхние кривые). Гистерезисная петля наблюдалась всякий раз, как только в системе создавалось пересыщение. В этой связи интересно и другое обстоятельство, а именно, после создания в системе пересыщения и последующего длительного выдерживания в вакууме при температуре опыта на сорбентах остается некоторое количество необратимо удерживаемой воды, например на AgJ ~ 0,6 μ*M/г*, а на AgCl ~ 0,3 μ*M/г*. Повышая температуру до комнатной, мы могли путем откачки полностью удалить воду, прочно удерживаемую адсорбентами в вакууме при —20°.



Фиг. 4. Изотерма адсорбции паров воды на кристаллах хлористого серебра при —20°

На основании сказанного выше для адсорбции воды при —20° мы пришли к выводу: а) если давление в системе не превышало упругости насыщенного пара над льдом при этой температуре, то адсорбционные и десорбционные циклы полностью обратимы и воспроизводимы для лю-

бой области давлений, не свыше 0,77 *мм*; б) если создать в системе пересыщение, то независимо от величины последнего десорбционная кривая располагалась выше адсорбционной, образуя петлю гистерезиса; при этом всегда имелось некоторое количество необратимо сорбированной воды — остаточная сорбция.



Фиг. 5. Изостеры адсорбции паров воды на йодистом серебре в интервале температур от 20 до —20°

Фиг. 6. Изостеры адсорбции паров воды на хлористом серебре в интервале температур от 20 до —20°

Сравнивая наши результаты с литературными данными, заметим, что в исследованиях Коултера [5] и Берстейна [4], проводившихся на порошках AgJ при положительных температурах, изотермы адсорбции паров воды соответствовали типу III по классификации Брунауера. В работе [4] наблюдались при всех температурах весьма толстые адсорбционные пленки. Например при 20° образуются 130 слоев при $p/p_s = 0{,}92$, такое же число слоев образуется при 0° при $p/p_s = 0{,}84$ и при — 20° при $p/p_s = 0{,}76$. Никаких явлений, осложняющих процесс адсорбции, автор не обнаружил.

Чрезвычайно интересным является вопрос о фазовом состоянии адсорбированной воды при температурах ниже 0°. Берстейн [4], например, считает, что при —20° вода в адсорбированном состоянии находится в виде льда. Мы сделали попытку осветить этот вопрос. С этой целью мы представили наши экспериментальные данные в виде изостер. На фиг. 5 в координатах $\lg p$ — $1/T$ изображены изостеры адсорбции паров воды на AgJ, рассчитанные по изотермам для температур 20, 10,0 и —20° (для температуры —20° принималась обратимая адсорбционная ветвь). Изостеры построены для значений a от 1,5 до 3,0 $\mu M/г$. Каждая изостера состоит из двух линейных участков, пересекающихся в температурном интервале, близком к 0°. В верхней части графика пунктиром дана соответствующая кривая $\lg p = f(1/T)$ для воды в объемной фазе. Излом на этой изостере для 0° соответствует плавлению льда. Разность тангенсов угла наклона линейных отрезков в точке фазового перехода определяет тепловой эффект перехода, равный 1450 *кал/моль*.

По аналогии с этим излом на изостерах адсорбции, по-видимому, можно рассматривать как формальное указание на существование фазо-

вого перехода и в адсорбированной воде в области отрицательных температур. С другой стороны, анализ изостер на фиг. 5 показывает, что этот фазовый переход совершается, вероятно, только в некоторой части адсорбированной воды.

В самом деле, если фазовый переход с образованием кристаллов льда происходит во всей массе адсорбированного вещества, то по мере увеличения толщины адсорбционного слоя тепловой эффект этого процесса должен приближаться к теплоте плавления нормальной объемной фазы. Однако, как это непосредственно видно из фиг. 5, такого приближения не наблюдается.

Подобный характер изостер, по нашему мнению, можно объяснить тем, что фазовый переход происходит, вероятно, только в первом адсорбционном слое. Если эта гипотеза верна, то тогда вся остальная адсорбированная вода находится или в квази-жидком, или квази-кристаллическом состоянии. Мы более склонны предполагать, что при —20° на поверхности йодистого серебра адсорбированная вода представляет собой квази-кристаллическую фазу, поскольку поле адсорбента должно вызывать сильную ориентацию полярных молекул воды, что может привести к двумерному аналогу льда. С другой стороны, образование твердой фазы на поверхности йодистого серебра также будет облегчаться вследствие того, что параметры кристаллических решеток AgJ и льда близки между собой.

На фиг. 6 в тех же координатах изображены изостеры адсорбции паров воды на AgCl, рассчитанные по изотермам для температур от 20 до —20°. Изостеры построены для значений a от 0,7 до 1,3 $\mu M/г$. В отличие от изостер для AgJ изостеры для AgCl, показанные на фиг. 6, не имеют излома. Как и прежде, пунктиром показана кривая $\lg p = f(1/T)$ для воды в объемной фазе. Следовательно, тепловой эффект адсорбции как при положительных, так и при отрицательных температурах практически равен теплоте конденсации. Поэтому естественно допустить, что при температуре —20° вода, адсорбированная на кристаллах AgCl и в первом и в последующих адсорбционных слоях, находится в виде переохлажденной жидкости. Аналогичные эффекты переохлаждения веществ в адсорбированном состоянии наблюдались ранее в работах [14—18].

Мы уже отмечали выше, что при определенных условиях проведения опыта при температуре —20° появляется своеобразная гистерезисная петля. Наличие самостоятельной десорбционной ветви изотермы указывает на то, что при любом значении давления свойства адсорбированной воды на сорбционной и десорбционной кривых изотерм должны резко отличаться друг от друга. Если при адсорбции паров воды на AgCl при —20° в системе создать пересыщение, то в образующихся толстых адсорбционных пленках вероятность спонтанной кристаллизации сильно возрастает. Это тем более справедливо для AgJ, у которого параметры кристаллической решетки ближе к параметрам решетки льда, что облегчает фазовый переход в адсорбционном слое. Можно высказать предположение о том, что различие в характере изостер адсорбции паров воды на AgJ и AgCl, т. е. наличие фазового перехода в адсорбционном слое на AgJ и отсутствие его на AgCl, может быть связано с различием в поведении этих аэрозолей при искусственном засеве переохлажденных облаков.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы изотермы адсорбции и десорбции паров воды в интервале температур от 20 до —20° на кристаллах йодистого и хлористого серебра с удельными поверхностями порядка десятых и сотых долей $м^2/г$.

2. Изотермы адсорбции являются обратимыми во всем исследованном диапазоне давлений, за исключением изотермы при —20°, которые обратимы только в том случае, если в адсорбционной системе не создавалось пересыщения паров воды по отношению к стабильной твердой фазе.

3. Путем анализа изостер адсорбции установлено различие в состоянии адсорбированной воды при температуре ниже 0° на изученных галогенидах серебра.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
23.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Vonnegut, J. Appl. Phys. 18, N 7, 593 (1947).
2. V. Schaefer, J. Meteorol. 11, 417 (1954).
3. E. Fournier, D. Albe, Quart. J. Roy Meteorol. Soc. 75, N 323, I (1949).
4. S. Birstein, J. Meteorol. 12, N 4, 324 (1955).
5. L. Coulter, G. Candela, Z. Electrochem. 56, N 5, 449 (1952).
6. Б. П. Беринг, В. В. Серпинский, Докл. АН СССР 94, № 3, 497 (1954).
7. А. И. Сарахов, Докл. АН СССР 112, № 3, 464 (1957).
8. М. Г. Батрукова, Н. Н. Москвитин и А. И. Сарахов, Заводск. лаборатория 9, 1149 (1958).
9. J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry 7, 767 (1930).
10. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948, стр. 427.
11. С. Брунауер, Адсорбция газов и паров, ИЛ, М., 1948, стр. 724.
12. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев, Ж. общ. химии 37, 1577 (1957).
13. С. П. Жданов, Докл. АН СССР 120, 103 (1958).
14. A. Coolidge, J. Amer. Chem. Soc. 46, 596 (1924).
15. J. Jones, R. Gortner, J. Phys. Chem. 36, 387 (1932).
16. W. Patrick, W. Land, J. Phys. Chem. 38, 1201 (1934).
17. W. Patrick, W. Kemper, J. Phys. Chem. 42, 369 (1938).
18. В. Н. Васильев, Б. П. Беринг, М. М. Дубинин и В. В. Серпинский, Докл. АН СССР 114, № 1, 131 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

А. И. КИТАЙГОРОДСКИЙ и Ю. В. МНЮХ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПАРАФИНОВ ТРИКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИИ

Структуры триклинной симметрии возникают в случае наложения слоев любого типа R, M и T при произвольном сдвиге в наложении слоев [1, 2]. Произвольный сдвиг, с точки зрения плотности упаковки, выгоднее сдвига, сохраняющего моноклинную, а тем более ромбическую симметрию. Тем не менее триклинный сдвиг будет осуществляться не всегда. Как подчеркивалось неоднократно, достижение минимума свободной энергии связано не только со стремлением к наибольшей плотности упаковки молекул, но и с тенденцией к сохранению молекулой в кристалле возможно более высокой симметрии. Это же относится и к слоям молекул, наложением которых строится кристалл.

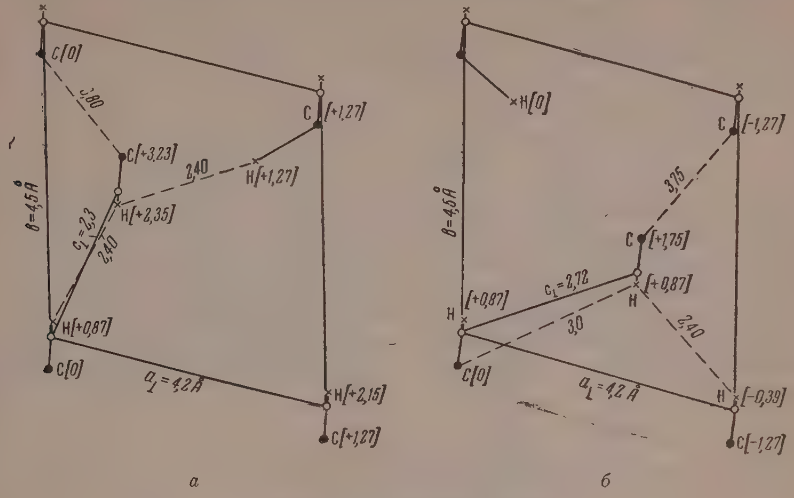
Если слой молекул имеет симметрию $2_1t\,(m)$, то плотным наложением таких слоев может быть построен ромбический кристалл. При симметрии слоя 2_1t $(\bar{1})$ можно плотным наложением получить ромбические и моноклинные структуры. При наложении с произвольным сдвигом слоев этой симметрии последняя была бы в кристалле потеряна. Поэтому мы полагаем, что триклинные структуры не возникнут наложением R-слоев симметрии 2_1t. Напротив, T - слои и M-слои, а также два R-слоя, а именно R [01] и R [11], не обладают симметрией 2_1t. Их симметрия t_1t_2 $(\bar{1})$ сохранится в кристалле и при произвольном сдвиге в наложении слоев. Следовательно, из этих слоев могут быть построены триклинные кристаллы.

Рассмотрим прежде всего наложение слоев $T\left[\frac{1}{2}, 0\right]$ и $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$*. На фиг. 1 *а* и *б* изображены концевые группы молекулы в проекции на плоскость, перпендикулярную оси молекулы для слоев $T\left[\frac{1}{2}, 0\right]$ и $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$. Внимательное рассмотрение показывает, что в обоих случаях имеется лишь по одному варианту плотнейшего наложения слоев, которые и показаны на фиг. 1. В триклинном слое вращение концевых метильных групп крайне затруднено, поэтому анализ наложения слоев нужно производить при строгой их ориентировке. На фиг. 1 показаны в вершинах ячейки концевые группы молекул нижнего слоя и в середине ячейки — концевая группа молекулы верхнего слоя; показаны лишь атомы, существенные для касаний. В квадратных скобках поставлены координаты атомов вдоль оси молекулы. Координата концевого С-атома молекулы, ось которой проходит через точку $x = y = 0$, выбрана за нуль.

Несмотря на сходство между слоями $T\left[\frac{1}{2}, 0\right]$ и $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$ характер наложения слоев совершенно различен. Характер касаний виден из фиг. 1; определяющие касания показаны штриховыми линиями. Межмолеку-

* В отличие от слоев $R[10]$ и $R[02]$, преимущества слоя с положительным сдвигом не очевидны, так как плоскость зигзага образует угол, близкий к 90° с осью a.

лярные расстояния, показанные на фиг. 1, соответствуют радиусам $R_C = 1{,}85 - 1{,}90$ Å и $R_H \approx 1{,}20$ Å. Выбор направления осей показан на фиг. 1. Размеры ячейки находятся графическим построением.



Фиг. 1. Наложение слоев:

а) $T\left[\frac{1}{2}, 0\right]$ и б) $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$. В квадратных скобках указаны координаты атомов вдоль нормали к плоскости чертежа, т. е. вдоль оси молекулы. Цифры без скобок — межмолекулярные расстояния. Кружком отмечена проекция оси с ячейки на плоскость чертежа, перпендикулярную осям молекул

Для упаковки слоев $T\left[\frac{1}{2}, 0\right]$ мы получим следующие данные. Смещение осей молекул в узлах [000] и [001] в направлении, перпендикулярном оси молекулы равно $c_\perp = 2{,}3$ Å. Проекция оси c на ось молекулы:

$$c_\parallel = (n-1) \cdot 1{,}27 + 3{,}23 \text{ Å}.$$

$$\text{Угол } \varphi_c (\hat{cz_0}) = \operatorname{arc\,tg} \frac{c_\perp}{c_\parallel} = \operatorname{arctg} \frac{2{,}30}{(n-1)\,1{,}27 + 3.23}.$$

Угол $\varphi_{c^*} = 18°$. Триклинные углы вычисляются по формулам:

$$\cos\alpha = \sin\varphi_c \cdot \cos 26° \cdot \cos\beta = \cos 73° \cdot \cos\varphi_c + \sin 73° \cdot \sin\varphi_c \cdot \cos 77°;$$

$$\gamma = 103°.$$

Для упаковки слоев $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$ получим: смещение осей $c_\perp = 2{,}72$Å;

$$c_\parallel = (n-1)\,1.27 + 1{,}75; \quad \varphi_c = \operatorname{arctg}\frac{2{,}72}{c_\parallel}. \text{ Угол } \varphi_{c^*} = 18°. \text{ Угол } (c_\perp \hat{b}) = 70°.$$

Триклинные углы: $\cos\alpha = \sin\varphi_c \cdot \cos 70°$; $\cos\beta = \cos 107° \cdot \cos\varphi_c + \sin 107° \cdot$
$\cdot \sin\varphi_c \cdot \cos 33°$; $\gamma = 103°$.

Среди оставшихся не исследованными вопросов, касающихся кристаллической структуры н. парафинов, одним из самых важных является установление структуры четных парафинов от C_6 до C_{24}, в отношении которых не определен даже тип упаковки метиленовых групп (т. е. тип подъячейки). Судя по порошковым рентгенограммам, все они изоструктурны

[3]. Поэтому весьма желательным является установление в общих чертах структуры этой группы парафинов и сопоставление ее с теорией плотной упаковки цепочечных молекул.

н. Парафин $C_{18}H_{38}$ является единственным объектом триклинной симметрии, в отношении которого в нашем распоряжении имелись некоторые структурные данные. Это — весьма точные размеры элементарной ячейки [3]

$a = 4{,}28_5$ Å $\quad \alpha = 91°6'$
$b = 4{,}82_0$ Å $\quad \beta = 92°4' \quad d_{001} = 23{,}04_1$ Å
$c = 23{,}07_0$ Å $\quad \gamma = 107°18' \quad$ 1 молекула на ячейку

Сравнение этих экспериментальных данных с теоретически выведенными параметрами ячеек слоев R, M и T позволяет исключить все R-слои из числа тех, которые могут быть в структуре парафина C_{18}. Достаточным основанием для этого является наличие в R-ячейке слоя не менее чем двух молекул. Однако в нашем распоряжении не было более никаких экспериментальных данных, чтобы установить, к какому из оставшихся (приведенных в таблице, 1—6 строки) вариантов принадлежит структура C_{18}.

Таблица

Слой	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha°$	$\beta°$	$\gamma°$	$\varphi_a°$	$\varphi_b°$	$\varphi_{c^*}°$
$M\,[00]$	4,2	4,4	—	—	—	111	90	90	0
$M\,[\pm 1,0]$	4,9	4,4	—	—	—	107	59; 121	90	32
$M\,[0 \pm 1]$	4,2	5,1	—	—	—	107	90	60; 120	32
$T\left[\pm\frac{1}{2}, 0\right]$	4,3	4,5	—	—	—	103	$\overline{\lvert 73 \rvert}$ / 107	$\overline{\lvert 90 \rvert}$	$\overline{\lvert 18 \rvert}$
$T\left[\frac{1}{2}, \bar{1}\right]$	4,3	5,2	—	—	—	109	73	120	36
$T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 1\right]$	4,3	5,2	—	—	—	109	107	60	36
Парафин $C_{18}H_{38}$	4,28	4,82	23,07	91°6′	92°4′	107°18′	$\overline{\lvert 74 \rvert}$	$\overline{\lvert 91 \rvert}$	$\overline{\lvert 18 \rvert}$

Необходимы были данные об интенсивностях, полученные при помощи монокристалла n-$C_{18}H_{38}$. Оказалось возможным обойтись без выращивания монокристалла, поскольку Лонсдейл (Англия) любезно предоставила нам список структурных амплитуд $|F_{h0l}|$ и $|F_{0kl}|$, полученный методом, описанным в [3].

На основании этого экспериментального материала были построены F^2-ряды соответственно для двух проекций структуры (фиг. 2). Расшифровка этих проекций была облегчена по двум причинам: из-за наличия одного ярко выраженного направления в кристалле (ось молекулы z_0) и числа молекул в элементарной ячейке $Z = 1$. Ряд оказался мало чувствительным к ориентировке в элементарной ячейке плоскости зигзага, образуемой атомами углерода. Правда, из рядов видно, что ось b почти параллельна этой плоскости, и это находится в согласии с найденной ниже структурой слоя (фиг. 1). Оказалось возможным довольно точно определить ориентировку оси молекулы, т. е. углы φ_a, φ_b и φ_c. Проекция оси молекулы на плоскость xoz и oyz составляет с осью c углы $19 \pm 0{,}5°$ и $4 \pm 0{,}5°$ соответственно. Отсюда по формулам сферической тригонометрии находим значения φ_a, φ_b и φ_c, приведенные в последней строке таблицы.

Прежде чем сравнить эти значения с другими, приведенными в той же таблице, заметим, что непосредственно сопоставлять φ_c и φ_{c^*} нельзя,

так как это разные по смыслу величины: $\varphi_c = (\vec{z_0} \hat{} \vec{c})$, а $\varphi_{c*} = (\vec{z_0} \hat{} \vec{n}_{ab})$, где $\vec{n}$ — нормаль к плоскости ab. Но из данных Мюллера и Лонсдейл, приведенных выше, следует, что направления $\vec{n}_{ab}$ и $\vec{c}$ отличаются не более чем на 2—3°. Для целей выбора типа слоя этого достаточно, чтобы считать, что эти направления совпадают, т. е. $\varphi_c = \varphi_{c*}$. Сделанное в таблице сопоставление углов φ_α φ_b и $\varphi_c \approx \varphi_{c*}$ не оставляет никакого сомнения в том, что кристаллы парафина $C_{18}H_{38}$ построены из слоев $T\left[\pm\frac{1}{2}, 0\right]$; совпадение рассчитанных и измеренных углов оказалось очень хорошим. В случае цепочечных молекул структура слоя включает в себя, как часть, упаковку метиленовых групп в подъячейке. Параметры подъячейки и координаты атомов в ней будут приведены ниже.

Фиг. 2. Проекция P_{xoz} и P_{oyz} для кристалла триклинной модификации н. парафина $C_{18}H_{38}$

Выбор «знака» сдвига $T\left[\frac{1}{2}, 0\right]$ или $T\left[\frac{\overline{1}}{2}, 0\right]$ мог бы быть сделан на основании точных данных об ориентировке в элементарной ячейке плоскости зигзага молекулы, которых, к сожалению, у нас нет. Для выбора между этими вариантами сравним объем элементарных ячеек, который зависит от способа наложения слоев. Объем ячейки равен

$$V = d_{001} \cdot ab \sin\gamma.$$

Так как $ab\sin\gamma$ одинаково для обеих структур, то отношение объемов равно отношению больших межплоскостных расстояний. Это расстояние d_{001} равно скалярному произведению

$$d_{001} = (\vec{c} \cdot \vec{n}_{ab}),$$

где $\vec{n}_{ab}$ — есть единичный вектор, нормальный к плоскости ab. Если оба вектора разложить по направлениям $\vec{a}_\perp$, $\vec{b}$ и $\vec{z}_0$ (см. фиг. 1; $a_\perp \perp z_0$ и лежит в плоскости, проходящей через a и z_0) и учесть значения $\cos(\vec{n}_{ab} \hat{} \vec{z}_0) = 0,954$, $\cos(\vec{a}_\perp \hat{} \vec{b}) = -0,307$, $\cos(\vec{n}_{ab} \hat{} \vec{a}_\perp) = 0,289$, которые нетрудно вычислить путем построения сферических треугольников, используя приведенные ниже данные о параметрах подъячеки, то получим расчетую формулу

$$d_{001} = 0,289 \cdot c_{a_\perp} - 0,088 c_b + 0,954 \cdot c_{||}.$$

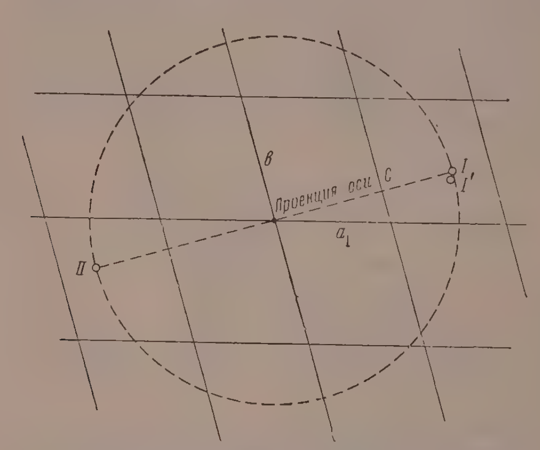
Здесь $c_{a_\perp}$, c_b и $c_{||}$ — проекции оси c на $a_\perp$, b и z_0 соответственно

Геометрический анализ дает величины:

$$\text{для } T\left[\frac{1}{2}, 0\right] \quad \begin{cases} c_{a_\perp} = 1,15\ \text{Å} \\ c_b = 2,50\ \text{Å} \\ c_{||} = (n-1)\,1,27 + 3,23 = 24,8\ \text{Å} \end{cases}$$

$$\text{для } T\left[\overline{\frac{1}{2}}, 0\right] \quad \begin{cases} c_{a_\perp} = 2{,}65\,\text{Å} \\ c_b = 1{,}70\,\text{Å} \\ c_{||} = (n-1)\,1{,}27 + 1{,}75 = 23{,}3\,\text{Å} \end{cases}$$

Интересующие нас значения d_{001} равны соответственно 23,8 и 22,9 Å. Как видим, для упаковки слоев $T\left[\overline{\frac{1}{2}}, 0\right]$ величина d_{001} не только лучше совпадает с экспериментальным значением (23,04 Å), но и плотнее на 4%. Это является достаточно веским основанием, чтобы в соответствии с концепцией плотной упаковки, выбрать слой $T\left[\overline{\frac{1}{2}}, 0\right]$, как осуществляющийся в триклинных структурах парафинов. Выбор типов слоя означает окончательное установление структуры парафинов триклинной модификации, поскольку для каждого из слоев установлен единственный способ их наложения.



Фиг. 3. К выбору оси c в триклинных кристаллах парафинов (пояснения в тексте)

Теперь следует сопоставить выбор оси c в теоретическом и экспериментальном исследованиях и выяснить степень совпадения эксперимента и теории (геометрического анализа) в отношении наложения слоев. Условие $\varphi_c = (\vec{c}, \hat{\ } \vec{z}_0) = 18°$ означает (фиг. 3), что проекция конца оси c, выбранной Мюллером и Лонсдейл, на плоскость ab попадет на окружность, а условие $c \,||\, n_{ab}$ укажет только на две возможности выбора оси c (точки I и II). Положение оси молекулы верхнего слоя, дающее теоретически наиболее плотную упаковку, обозначено I′. Как видим, один из двух способов выбора c указывает как раз на эту точку, что является подтверждением правильности геометрического анализа. На фиг. 4 сопоставлен выбор оси c для структуры из слоев $T\left[\overline{\frac{1}{2}}, 0\right]$. Выбор направления оси c, наиболее близкого к n_{ab}, является естественным, если упаковка еще не известна. Но теперь его уже нельзя признать целесообразным, поскольку удобнее направить эту ось под меньшим углом к оси молекулы.

Несмотря на хорошее совпадение теории и эксперимента, достаточное для того, чтобы сделать выводы надежными, надо все же обратить вни-

мание на некоторое отличие параметров $b_{теор} = 4,5$ Å и $\gamma_{теор} = 103°$ от $b_{эксп} = 4,82$ Å и $\gamma_{эксп} = 107°$. В [4] показано, что можно добиться совпадения этих параметров, если уточнить форму молекулы. Учитывая это, приводим параметры T-подъячейки и координаты атомов углерода в ней

T-подъячейка

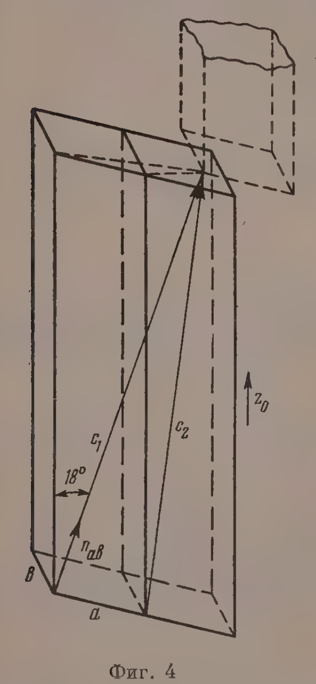
$$a_0 = 4,3\ \text{Å} \qquad \alpha_0 = 90°$$
$$b_0 = 4,8\ \text{Å} \qquad \beta_0 = 107,5°$$
$$c_0 = 2,54\ \text{Å} \qquad \gamma_0 = 107°$$

Две CH_2-группы в одной элементарной подъячейке.

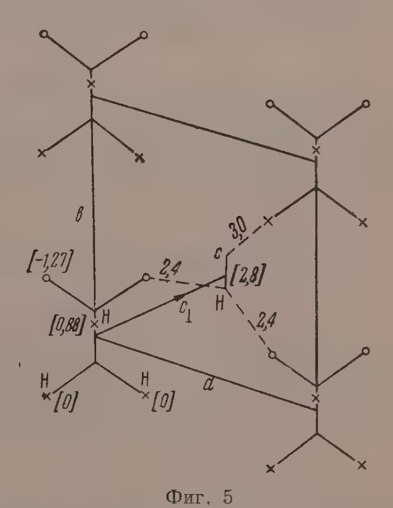
Координаты атомов углерода
(выбирая начало координат в середине С — С-связи)

$$x_{C_1} = 0,008 \qquad x_{C_2} = 1 - x_{C_1}$$
$$y_{C_1} = 0,095 \qquad y_{C_2} = 1 - y_{C_1}$$
$$z_{C_1} = \frac{1}{4} \qquad z_{C_2} = \frac{3}{4}$$

Приводимых данных достаточно для вычисления координат всех атомов в истинной ячейке. Поскольку метод рассмотрения очевиден, и, кроме того, так как мы лишены возможностей сравнения с опытом, остальные возможные упаковки триклинной симметрии будут рассмотрены более кратко. Упаковку $T\left[\frac{1}{2}, \bar{1}\right]$ для парафинов вообще не имеет смысла рас-



Фиг. 4



Фиг. 5

Фиг. 4. Выбор оси c для структуры n-$C_{18}H_{38}$ из слоев $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$, c_1 — в экспериментальном исследовании [3]; c_2 — при анализе плотной упаковки указанных слоев

Фиг. 5. Наложение слоев M [00]

сматривать. Концевые метильные группы в плоскости, наклоненной уже довольно значительно к осям молекулы, не касаются между собой и, в то же время, не создают пустот достаточного размера, в которые могли бы войти метильные группы соседнего слоя. Слои $T\left[\frac{1}{2}, \bar{1}\right]$ должны быть вы-

годными для упаковки молекул с более крупными концевыми атомами или группами. Наложение слоев M [00] иллюстрирует фиг. 5. Плотность такой упаковки весьма значительна, но все же заметно меньше (на 3—4%), чем в структуре, построенной из слоев $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$. Параметры структуры приведены на фиг. 5.

Мы не будем рассматривать детали упаковки слоев M [0,1] и M [$0\bar{1}$], так как возникающие при этом структуры обладают недостатками по сравнению с триклинным кристаллом из слоев $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$. Действительно, при наложении слоев M [$0,\bar{1}$] (это те слои, у которых связь С — Н концевого водорода метильной группы направлена почти перпендикулярно к плоскости слоя) метиленовые группы одного слоя приходят в соприкосновение с метильными группами соседнего слоя; это приводит к сильно пониженной плотности упаковки. Что же касается слоев M [0,1] (это те слои, у которых связь С — Н концевого водорода примерно параллельна плоскости слоя), то к нему относятся те замечания, которые были сделаны по поводу слоев $T\left[\frac{1}{2}, \bar{1}\right]$; угол наклона обоих слоев более 30°. Также не будем здесь приводить и подробного рассмотрения наложения слоев триклинной симметрии с R-ячейками. Геометрический анализ показывает, что слои R [$0\bar{1}$] и R [01] неудобны для плотного наложения. Напротив, слои R [$\bar{1}1$] и R [$1\bar{1}$], в особенности один из них, могут быть упакованы с достаточно высокой плотностью и при этом несколькими способами.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить К. Лонсдейл за предоставление списка абсолютных значений структурных амплитуд н. парафина $C_{18}H_{38}$.

ВЫВОДЫ

Проанализированы наложения слоев молекул, приводящие к образованию плотно упакованных структур парафинов триклинной симметрии. Структура кристаллов $C_{18}H_{38}$ представляет собой плотную упаковку слоев $T\left[\frac{\bar{1}}{2}, 0\right]$.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 25.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Китайгородский, Кристаллография 2, 456 (1957).
2. А. И. Китайгородский, Кристаллография 2, 646 (1957).
3. A. Müller, K. Lonsdale, Acta Crystallogr., 1, 129 (1948).
4. А. И. Китайгородский и Ю. В. Мнюх. Докл. АН СССР 121, 291 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

ЛЯН ДУН-ЧАЙ и Ю. Т. СТРУЧКОВ

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА *p*-ДИЙОДБЕНЗОЛА

В работе Гендрикса и соавторов, относящейся к 1933 г. [1], были определены методом проб параметры элементарной ячейки, пространственная группа *p*-дийодбензола, а также координаты атома йода. В связи с исследованием твердых растворов, одним из компонентов которых является *p*-дийодбензол, мы решили провести анализ упаковки молекул в кристалле этого соединения.

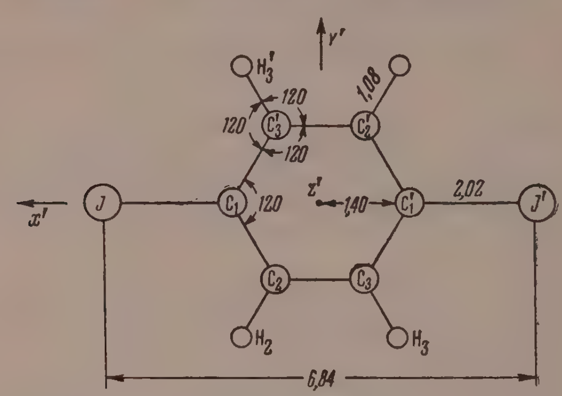
Кристаллы были получены из расплава и представляют собой пластинки, вытянутые вдоль оси c. Параметры ромбической элементарной ячейки были определены по дальним пятнам на рентгенограммах качания, полученных на неотфильтрованном Cu-излучении в камере РКУ-86 (диаметр 86 *мм*, асимметричная закладка пленки, оси вращения b и c, эталон — порошок NaCl, которым посыпался монокристалл, погружавшийся предварительно в шеллак): $a = 17{,}008 \pm 0{,}002$; $b = 7{,}321 \pm 0{,}002$; $c = 5{,}949 \pm \pm 0{,}002$ Å; $V = 740{,}7 \pm 0{,}5$ Å^3. По литературным данным [1]: $a = 17{,}00$; $b = 7{,}38$; $c = 6{,}21$ Å. Пространственная группа (однозначно определяемая систематическими погасаниями) $V_h^{15} = Pbca$ с 4 молекулами в ячейке. Молекула занимает частное положение: ее центр тяжести совпадает с центром симметрии.

Были сняты развертки нулевых слоевых линий при вращении вокруг осей b и c (неотфильтрованное Mo-излучение, метод КФОР) и визуально оценены интенсивности 37 отражений типа $h0l$ и 52 отражений типа $hk0$. При пересчете интенсивностей в структурные факторы учитывались только два фактора интенсивности: Лоренца и поляризационный. Исходя из литературных значений координат атома йода, мы определили знаки структурных амплитуд и рассчитали проекции ab и ac электронной плотности. В обеих проекциях атомы углерода выявлены недостаточно четко, но тем не менее ориентировка молекулы может быть установлена вполне уверенно. Координаты x и y атома йода, найденные интерполяцией, хорошо согласуются с литературными данными (наши результаты: $x = 0{,}1708$; $y = 0{,}0396$; $z = 0{,}2998$; литературные данные: $x = 0{,}172$; $y = 0{,}040$; $z = 0{,}22$). Расхождение значений z вызвано ошибочным выбором начала по оси c в работе Гендрикса [1] (на оси 2_1, а не в центре симметрии); по данным этой работы внутримолекулярное расстояние J — J составляет 6,57 Å, что при диаметре бензольного кольца 2,80 Å приводит к аномально малой длине связи C — J = 1,89 Å. Повторный расчет структурных амплитуд с учетом атомов углерода не изменил ни одного знака, так что возможности проекций электронной плотности должны считаться исчерпанными.

Для уточнения ориентировки молекулы был проведен геометрический анализ в предположении, что бензольное кольцо является правильным плоским шестиугольником со стороной 1,40 Å, причем атомы йода находятся на продолжении его диаметра. При размещении атомов водорода принято: C — H = 1,08 Å, H — C — C = 120°. Внутримолекулярное расстояние J — J, равное 6,84 Å, приводит при диаметре бензольного ядра 2,80 Å к длине связи C — J = 2,02 Å. Рентгеноструктурное иссле-

дование других йодсодержащих соединений дает значения C — J от 1,97 Å для дийодэтилена [2] до 2,18 Å для йодоформа [3].

Выбрав оси координат $0x'y'z'$ молекулы, как показано на фиг. 1, и совместив их первоначально с осями $0xyz$ кристалла, поворотами ψ и ω соответственно вокруг осей $0z'(0z)$ и $0y'$ совмещаем атом йода с его положением, найденным экспериментально. Это дало $\psi = 5°45'$ и $\omega = -31°22'$. Поскольку положение атома йода определено весьма точно, геометрический анализ сводится к нахождению оптимального угла поворота φ



Фиг. 1. Модель молекулы *p*-дийодбензола, использованная при геометрическом анализе

вокруг линии J — J (оси $0x'$). Оптимальным считалось такое положение, при котором касания данной молекулы (I) с правой (верхней, III) и с левой (нижней, II) молекулами осуществляются на одинаковых расстояниях (фиг. 2 и 3). Приведем кратчайшие межмолекулярные расстояния для трех значений φ:

Расстояние	$\varphi = 65°$	$\varphi = 67°$	$\varphi = 70°$
J′(I) — H_2(III)	3,34	3,42	3,50
H_2(I) — J (II)	3,46	3,44	3,38
C_1′(I) — C_3(III)	3,58	3,62	3,69
C_2(I) — C_3(III)	3,68	3,67	3,65

Очевидно, значение φ = 67—68° должно считаться оптимальным. Найденные таким способом координаты атомов углерода и водорода приведены в табл. 1; они удовлетворительно соответствуют положениям максимумов в проекциях электронной плотности.

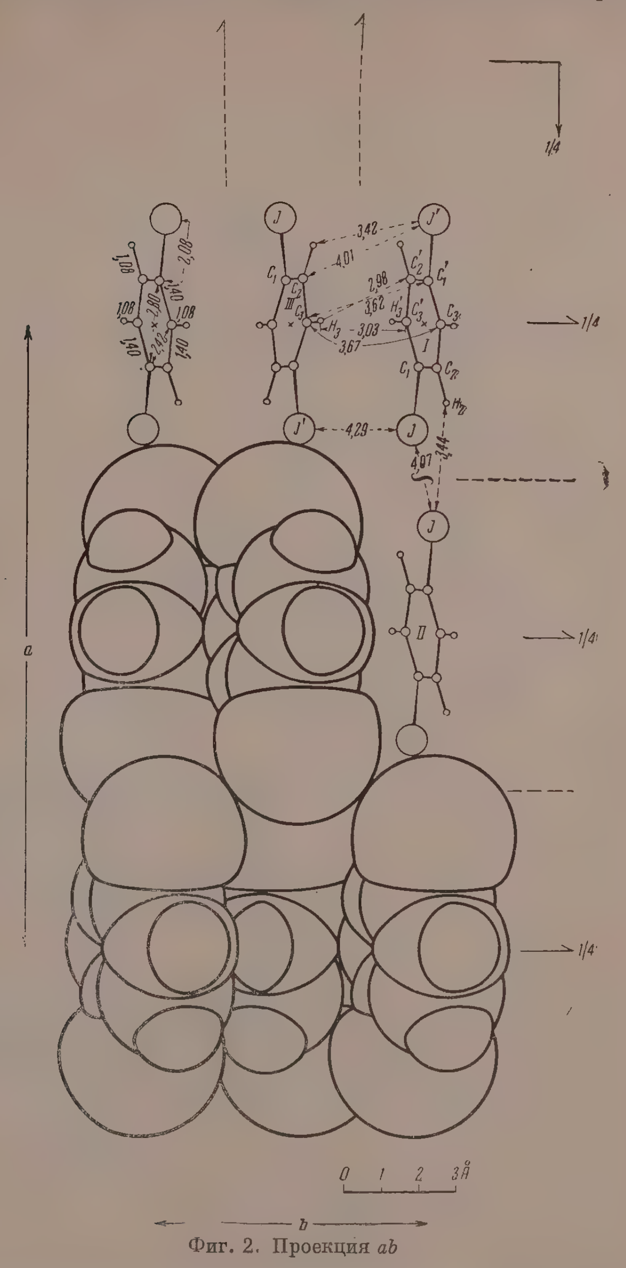
Воспользовавшись атомными кривыми Вирволя и Огрима [4], мы по данным табл. 1 рассчитали структурные амплитуды F_{hk0} и F_{h0l} (атомы

Таблица 1

Координаты симметрически независимых атомов

Атом	Координаты в Å			Относительные координаты		
	x	*y*	*z*	*x*	*y*	*z*
J	2,905	0,290	1,786	0,1708	0,0396	0,2998
C_1	1,19	0,12	0,73	0,070	0,016	0,123
C_2	1,22	—0,35	—0,59	0,072	—0,048	—0,099
C_3	0,03	—0,47	—1,32	0,002	—0,065	—0,221
H_2	2,16	—0,63	—1,04	0,127	—0,086	—0,175
H_3	0,06	—0,84	—2,33	0,003	—0,115	—0,392

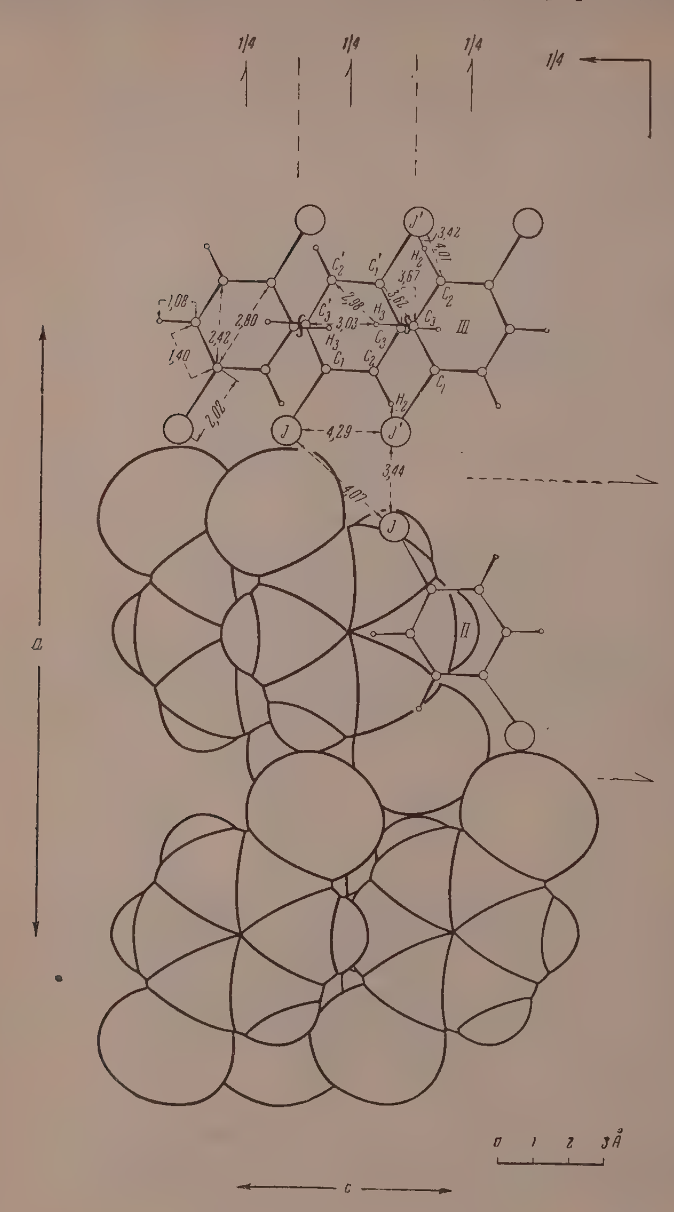
водорода не учитывались) и методом наименьших квадратов, сравнивая вычисленные и измеренные значения, нашли эффективные изотропные температурные факторы: $B_{hk0} = 5{,}82$ и $B_{h0l} = 4{,}33$ Å. Температурные по-



Фиг. 2. Проекция *ab*

правки довольно велики, что указывает на значительную амплитуду тепловых колебаний; различие B_{hk0} и B_{h0l} свидетельствует об анизотропии колебаний. Пересчитав структурные амплитуды с учетом этих температурных факторов, мы получили следующие значения фактора расходи-

мости: $R_{hk0} = 11,6\%$; $R_{h0l} = 13,4\%$. Это — неплохой результат при большом коэффициенте поглощения и заметной анизотропии теплового движения. Если не учитывать атомов углерода, то фактор расходимости воз-



Фиг. 3. Проекция *ac*

растает; $R_{hk0} = 19,1\%$ и $R_{h0l} = 17,4\%$. Таким образом, координаты атомов углерода определены, в общем, правильно. Проделанная нами попытка уточнить их расчетом разностных проекций (коэффициенты ряда $\Delta F = F_{\text{изм}} - F_{J}$, где F_{J} — структурная амплитуда по йоду) оказалась не-

удачной. Следовательно, дальнейшее прецизирование возможно только посредством трехмерного ряда электронной плотности.

Две проекции структуры показаны на фиг. 2 и 3. Кратчайшие межмолекулярные расстояния (табл. 2) приводят к обычным значениям межмолекулярных радиусов: $R_J = 2,13 \pm 0,06$; $R_C = 1,82 \pm 0,02$; $R_H = 1,24 \pm 0,05$ Å.

Таблица 2

Кратчайшие межмолекулярные расстояния

Атомы	Расстояние в Å	Сумма радиусов в Å	Разность в Å
J(I)—J(II)	4,07	4,26	—0,19
J(I)—J′(III)	4,29	4,26	+0,03
C_3(I)—C_3(III)	3,67	3,64	+0,03
C_1'(I)—C_3(III)	3,62	3,64	—0,02
H_2(I)—J(II)	3,44	3,37	+0,07
J′(I)—H_2(III)	3,42	3,37	+0,05
J′(I)—C_2(III)	4,01	3,95	+0,06
C_2'(I)—H_3(III)	2,98	3,06	—0,08
C_3'(I)—H_3(III)	3,03	3,06	—0,03

Координационное число молекул 8 (4 соседние молекулы выводятся из данной 2_1 [0*y* ¼], 4 другие — 2_1 [¼ *Oz*]). Расчет объема молекулы (V_0 = 145 Å^3) по вышеуказанным межмолекулярным радиусам приводит к высокому коэффициенту упаковки $k = 0,78$.

ВЫВОДЫ

1. Проведено прецизионное определение параметров ячейки *p*-дийодбензола.
2. По проекциям электронной плотности и геометрическим анализам определены координаты атомов, дающие длину связи C — J = 2,02 Å.
3. Выполнен анализ упаковки молекул в кристалле, рассчитаны кратчайшие межмолекулярные расстояния и коэффициент упаковки, указывающий на ее высокую плотность.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 24.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. S. B. Hendricks, L. R. Maxwell, V. L. Moseley, M. E. Jeffersen, J. Chem. Phys. **1**, 549 (1933).
2. H. P. Klug, Z. Kristallogr. **90**, 495 (1935).
3. А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова и Ю. Т. Стручков, Докл. АН СССР 78, 1161 (1951).
4. H. Viervoll, O. Ögrim, Acta Crystallogr. **2**, 277 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

Е. Т. ДЕНИСОВ

ПРИЧИНЫ ИЗМЕНЕНИЯ КИНЕТИЧЕСКИ РАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА В ХОДЕ ЦЕПНОЙ РЕАКЦИИ

В вырожденно-разветвленных цепных реакциях наряду со свободными радикалами решающую роль играют молекулярные промежуточные продукты [1]. К цепным реакциям с вырожденным разветвлением относятся процессы окисления органических соединений молекулярным кислородом. Образующиеся в реакции окисления молекулярные промежуточные продукты более реакционноспособны, нежели исходное вещество, и в процессе окисления расходуются со сравнительно большой скоростью. В начале реакции скорость образования такого молекулярного промежуточного продукта гораздо больше скорости его расходования, концентрация продукта нарастает во времени. В развившейся реакции скорости обоих процессов становятся практически равными, и концентрация молекулярного промежуточного продукта становится кинетически равновесной — она определяется кинетическим равновесием между процессами образования и расходования этого продукта. Если отношение между скоростями этих двух процессов не меняется в ходе реакции, то кинетически равновесная концентрация промежуточного продукта остается постоянной. И, наоборот, изменение кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта говорит об изменении отношения скоростей его образования и расходования. На опыте при изучении кинетики накопления промежуточных молекулярных продуктов (гидроперекисей, кетонов, альдегидов) очень часто встречаются случаи, когда концентрация такого продукта, достигнув максимума, быстро уменьшается.

Причины образования таких резких максимумов на кинетических кривых накопления промежуточных продуктов в большинстве случаев остаются экспериментально невыясненными. Между тем выяснение этого вопроса имеет большое значение для знания механизма реакции, так как уменьшение кинетики равновесной концентрации промежуточного продукта отражает те изменения в механизме реакции, которые происходят по ее ходу. С другой стороны, молекулярный промежуточный продукт обычно обусловливает вырожденное разветвление, и уменьшение его концентрации, в свою очередь, неизбежно сказывается на дальнейшем протекании цепной реакции. Таким образом, здесь имеет место сложная «обратная связь» между продуктами реакции и дальнейшим протеканием самой реакции, а ключом к раскрытию этой «обратной связи» является промежуточный молекулярный продукт. Поэтому вопрос о причинах уменьшения кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта, которому посвящается настоящая статья, тесно связан с современными представлениями о механизме сложных вырожденно-разветвленных цепных реакций.

Изменение состава радикалов при цепном образовании и расходовании промежуточного продукта. В цепной реакции окисления промежуточный продукт образуется цепным путем из исходного вещества и в свою очередь неизбежно реагирует со свободными радикалами, расходу-

ясь по цепному механизму. Такие случаи, когда промежуточный молекулярный продукт образуется и расходуется цепным путем, широко распространены [2, 3]. Рассмотрим схему цепной реакции, $RH \rightarrow P \rightarrow K$, в которой исходное вещество RH цепным путем превращается в промежуточный продукт P, обуславливающий вырожденное разветвление и превращающийся цепным путем в конечный продукт K. Для скорости накопления промежуточного продукта получается уравнение: $\frac{d[P]}{dt} = (k_0\ [RH] - k_1 [P])n$, где k_0 и k_1 — константы скорости реакции радикалов с RH и с P соответственно; $n = \sqrt{\frac{k[P]}{k_p}}$ при квадратичном обрыве цепей; k — константа скорости вырожденного разветвления; k_p — константа скорости квадратичного обрыва цепей. Введя безразмерные переменные: $\pi = [P]/[RH]$, $\tau = k_0 \sqrt{\frac{k[RH]}{k_p}}\, t$ и обозначив $\frac{k_1}{k_0} = \alpha_1$, получаем уравнение:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1 - \alpha_1\pi)\sqrt{\pi},$$

откуда

$$\pi = \frac{1}{\alpha_1}\left(\frac{e^{\alpha_1\tau} - 1}{e^{\alpha_1\tau} + 1}\right) \qquad (1)$$

и при достаточно больших τ $\pi = \frac{1}{\alpha_1}$ или $[P] = \frac{k_0}{k_1}$ [RH]. Следовательно, при цепном образовании и расходовании промежуточного продукта его концентрация, став кинетически равновесной, затем уменьшается прямо пропорционально уменьшению концентрации углеводорода. Поскольку при жидкофазном окислении концентрация углеводорода весьма велика и уменьшается в ходе реакции медленно, то кинетически равновесная концентрация промежуточного продукта остается в течение длительного времени практически постоянной.

Полученный вывод справедлив только в тех случаях, когда отношение констант $\frac{k_1}{k_0}$ не меняется в ходе реакции, а это имеет место далеко не всегда. В ходе сложной цепной реакции по мере накопления молекулярных продуктов реакции эти продукты реагируют со свободными радикалами и изменяют их состав и суммарную активность [4]. Изменение суммарной активности радикалов в ходе реакции установлено экспериментально на примере окисления циклогексана [5]. Следовательно, константы k_0 и k_1 меняются в ходе реакции и может измениться их отношение. Если α_1 будет увеличиваться в ходе реакции, то безразмерная концентрация промежуточного продукта π, достигнув максимума, будет уменьшаться. Рассмотрим этот вопрос количественно и оценим те пределы, в которых можно ожидать изменения кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта из-за изменения состава радикалов.

Если в реагирующей системе имеются 3 продукта (RH, P, K) и каждый из них поставляет в реакции свой сорт свободных радикалов, концентрации которых обозначим через n_0, n_1, n_2, то для скорости накопления промежуточного продукта получается следующее уравнение:

$$\frac{d[P]}{dt} = [RH]\sum_{i=0}^{2} k_{i0}\, n_i - [P]\sum_{i=0}^{2} k_{i1}\, n_i,$$

где k_{ij} — константа скорости реакции i свободного радикала с j-продуктом. Введем следующие обозначения: относительные константы скорости реакции i радикалов с j-продуктами $\alpha_{ij} = \frac{k_{ij}}{k_{00}}$ и доли i радикалов $n_i' = \frac{n_i}{\Sigma n_i} = \frac{n_i}{n}$, где n — общая концентрация радикалов, и перейдем к безразмерным переменным. Тогда для скорости накопления промежуточного продукта имеем уравнение:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \left(\sum_{i=0}^{2} \alpha_{i0} n_i' - \pi \sum_{i=0}^{2} \alpha_{i1} n_i'\right) \sqrt{\pi}. \tag{2}$$

Для кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта получается формула:

$$\pi_p = \sum_{i=0}^{2} \alpha_{i0} n_i' \Big/ \sum_{i=0}^{2} \alpha_{i1} n_i'. \tag{3}$$

в которой n_i' — являются функциями от π, ξ ($\xi = [\mathrm{K}] / [\mathrm{RH}]$) и α_{ij}. Если теплоты реакций всех i радикалов как с RH, так и с P имеют один и тот же знак, то в этих случаях выполняется соотношение $\alpha_{i1} = \alpha_{01} \cdot \alpha_{i0}$. Это соотношение говорит о том, что относительная реакционная способность всех радикалов к исходному веществу и к промежуточному продукту одинакова. В этом случае, несмотря на изменение состава радикалов, кинетически равновесная концентрация промежуточного продукта остается постоянной:

$$\pi_p = \Sigma \alpha_{i0} n_i' / \Sigma \alpha_{i1} n_i' = \Sigma \alpha_{i0} n_i' / \alpha_{01} \Sigma \alpha_{i0} n_i' = \frac{1}{\alpha_{01}}.$$

Если $\alpha_{i1} \neq \alpha_{01} \cdot \alpha_{i0}$, то π_p будет изменяться вместе с изменением состава радикалов. Для того чтобы найти выражение для π_p, надо найти значения n_0', n_1', n_2' как функции от π и ξ. В условиях стационарного режима протекания цепной реакции для скорости накопления i сорта радикалов можно написать уравнение:

$$\frac{dn_i'}{dt} = \pi_i \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{m} n_j' \alpha_{ji} - n_i' \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq 1}}^{m} \alpha_{ij} \pi_j = 0.$$

Учитывая, что $\Sigma n_i' = 1$, получаем в случае $m = 2$ следующую неоднородную систему из трех линейных уравнений с тремя неизвестными:

$$n_0' + n_1' + n_2' = 1;$$
$$-n_0' (\alpha_{01} \pi + \alpha_{02} \xi) + n_1' \alpha_{10} + n_2' \alpha_{20} = 0;$$
$$n_0' \pi \alpha_{01} - n_1' (\alpha_{10} + \alpha_{12} \xi) + n_1' \pi \alpha_{21} = 0.$$

Решая эту систему, находим значения для n_0', n_1', n_2', и после подстановки этих значений в формулу (3) получаем:

$$\pi_p = \frac{1}{\alpha_{01}} \frac{A + \alpha_{10} \pi B + \alpha_{20} \xi C}{A + \frac{\alpha_{11}}{\alpha_{01}} \pi B + \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{01}} \xi C} \qquad \begin{aligned} A &= \alpha_{10}\alpha_{20} + \alpha_{10}\alpha_{21}\pi + \alpha_{20}\alpha_{12}\xi \\ B &= \alpha_{01}\alpha_{20} + \alpha_{01}\alpha_{21}\pi + \alpha_{21}\alpha_{02}\xi \\ C &= \alpha_{10}\alpha_{02} + \alpha_{01}\alpha_{12}\pi + \alpha_{02}\alpha_{12}\xi \end{aligned}$$

Согласно этой формуле, π_p будет уменьшаться в ходе реакции из-за

увеличения ξ, если $\frac{\alpha_{21}}{\alpha_{01}} > \alpha_{20}$. Если имеет место обратное неравенство, то π_p будет увеличиваться. Проанализируем эту формулу при ряде упрощающих рассмотрение предположений. Во-первых, можно показать, что изменение состава радикалов только из-за промежуточного продукта (накопление в ходе реакции радикалов с индексом 1) не может приводить к изменению его концентрации в ходе реакции. Такое действие могут оказать радикалы, образующиеся из других продуктов реакции, например из конечного продукта. Поэтому без ущерба для рассмотрения данного вопроса можно ограничиться частным случаем, когда активности радикалов из RH и из P одинаковы: $\alpha_{1i} = \alpha_{0i}$ $(i = 0, 1, 2)$; во-вторых, в первом приближении значение π в выражении для π_p можно заменить через $\frac{1}{\alpha_{01}} \cdot \frac{\alpha_{21}}{\alpha_{01}}$, обозначим через $\frac{\alpha_{21}}{\alpha_{01}} = q\alpha_{20}$, где $q > 1$ и характеризует собой, во сколько раз свободные радикалы из K более активны по отношению к промежуточному продукту нежели к RH по сравнению с радикалами из углеводорода. Наконец, учитывая, что $\xi < 1$, можно пренебречь членами с ξ^2 в выражении для π_p.

После таких упрощений получается следующая формула:

$$\pi_p = \frac{2(1+q) + (3+q)\,\alpha_{02}\xi}{2(1+q) + (1+3q)\,\alpha_{02}\xi}. \tag{4}$$

Так как K реагирует со свободными радикалами, то $\alpha_{02}\xi \leqslant 1$, и для предельного значения π_p получается следующее выражение: $\pi_p = \frac{5+3q}{3+5q}\frac{1}{\alpha_{01}}$, которое при достаточно больших q приближается к $0{,}6\,\frac{1}{\alpha_{01}}$. Таким образом, изменение состава радикалов может уменьшить равновесную концентрацию промежуточного продукта, образующегося и расходующегося цепным путем, не более чем в два раза $\left(\pi_{\max} = \frac{1}{\alpha_{01}}\right)$. При выводе формулы для описания кинетической кривой π можно воспользоваться следующим обстоятельством. В начальный период реакции π_p практически постоянно, так как ξ очень мало. Поэтому уравнение (2) можно записать в следующем виде: $\frac{d\pi}{d\tau} = \alpha_{01}(\pi_p - \pi)\sqrt{\pi}$ и интегрировать, считая π_p постоянным. Тогда получается формула: $\pi = \pi_p\left(\frac{e^{\alpha_{01}\tau} - 1}{e^{\alpha_{01}\tau} + 1}\right)^2$. Эта формула практически остается справедливой и при большой концентрации ξ, так как в этом случае $\pi \approx \pi_p$, поскольку $(e^{\alpha_{01}\tau} - 1)/(e^{\alpha_{01}\tau} + 1) \approx 1$. Таким путем удается описать единой формулой кинетическую кривую накопления промежуточного продукта на протяжении всего хода реакции:

$$\pi = \frac{2(1+q) + (3+q)\,\alpha_{02}\xi}{2(1+q) + (1+3q)\,\alpha_{02}\xi} \cdot \frac{1}{\alpha_{01}}\left(\frac{e^{\alpha_{01}\tau} - 1}{e^{\alpha_{01}\tau} + 1}\right)^2. \tag{5}$$

Если изменение π во времени описывается формулой (1), то

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \alpha_{01}\pi\sqrt{\pi} \quad \text{и} \quad \xi = \frac{1}{\alpha_{01}\sqrt{\alpha_{01}}} f_1(\tau),$$

$$f_1(\tau) = \alpha_{01}\tau + 2\ln\frac{e^{\alpha_{01}\tau} + 1}{e^{\alpha_{01}\tau}} + 4\,\frac{e^{\alpha_{01}\tau}}{(e^{\alpha_{01}\tau} + 1)^2} - 2{,}39 \approx \alpha_{01}\tau - 2{,}39. \tag{6}$$

Подставляя это выражение для ξ в формулу для π, получаем окончательную формулу:

$$\pi = \frac{2(1+q) + (3+q) f_1(\tau)/\alpha_{01}\sqrt{\alpha_{01}}}{2(1+q) + (1+3q) f_1(\tau)/\alpha_{01}\sqrt{\alpha_{01}}} \cdot \frac{1}{\alpha_{01}} \left(\frac{e^{\alpha_{01}\tau} - 1}{e^{\alpha_{01}\tau} + 1}\right)^2. \quad (7)$$

В рассмотренной выше схеме реакция от начала и до конца протекает строго последовательно, а именно, молекулы i продукта превращаются в i свободные радикалы, а все i радикалы превращаются в $(i+1)$ продукт. Однако можно себе представить теоретически и такой случай, когда с накоплением продуктов реакции i свободные радикалы реагируют с ними по-иному и превращаются не в $(i+1)$ продукт, а в совсем другой продукт. Например можно себе представить, что образовавшийся из RH радикал $RO_2^{\cdot}$ реагирует с одними продуктами по типу: $RO_2^{\cdot} + HX \rightarrow ROOH + X\cdot$, давая ROOH (промежуточный продукт P), а с другими продуктами по типу: $RO_2^{\cdot} + HX' \rightarrow ROH + X'O\cdot$, давая совсем другие продукты [6]. Тогда накопление продуктов типа HX′ будет замедлять скорость образования промежуточного продукта. Рассмотрим схему с тремя последовательно превращающимися продуктами, в которой радикалы с индексом O ($RO_2^{\cdot}$), реагируя с RH и P, превращаются в P (ROOH), а реагируя с K превращаются в другие продукты. В этом случае для скорости накопления промежуточного продукта получается уравнение: $\frac{d\pi}{d\tau} = (n_0' - \alpha_1 n_1'\pi - \alpha_1 n_2'\pi)\sqrt{\pi}$, где α_1 — относительная константа скорости реакции радикалов с промежуточным продуктом (активность всех радикалов предполагается одинаковой). Из этого уравнения следует, что $\pi_p = \frac{n_0'}{\alpha_1(n_1' + n_2')}$. Значения n_0', n_1' и n_2' находим, как и в предыдущем случае, решая систему из трех линейных уравнений

$$n_0' = \frac{1}{1+\alpha_1\pi+\alpha_2\xi}; \quad n_1' = \frac{\alpha_1\pi}{1+\alpha_1\pi+\alpha_2\xi}; \quad n_2' = \frac{\alpha_2\xi}{1+\alpha_1\pi+\alpha_2\xi}.$$

После подстановки и решения квадратного уравнения получаем:

$$\pi_p = \frac{-\alpha_2\xi + \sqrt{\alpha_2^2\xi^2 + 4}}{2\alpha_1}.$$

Так как $\alpha_2\xi \leqslant 1$, то предельное значение для $\pi_p = \frac{-1+\sqrt{5}}{2\alpha_1} = 0{,}618\frac{1}{\alpha_1}$.

Таким образом, и этот механизм приводит к небольшому уменьшению π_p — не более чем в два раза. Поступая как и в предыдущем случае, получаем следующую формулу для π:

$$\pi = \pi_p\left(\frac{e^{\alpha_1\tau} - 1}{e^{\alpha_1\tau} + 1}\right)^2 = \frac{1}{\alpha_1 + \alpha_2 f_1(\tau)/\sqrt{\alpha_1}} \left(\frac{e^{\alpha_1\tau} - 1}{e^{\alpha_1\tau} + 1}\right)^2. \quad (8)$$

Характер обрыва цепей не влияет на кинетически равновесную концентрацию промежуточного продукта. Поэтому полученные результаты справедливы при любом характере обрыва цепей.

Промежуточный продукт расходуется нецепным путем. Изменяется суммарная активность радикалов в ходе реакции. Промежуточные молекулярные продукты окисления, например гидроперекиси, могут расходоваться в условиях реакции окисления не только цепным, но и нецепным путем. Известно, например, что металлические поверхности каталитически разрушают гидроперекиси. Поэтому естественно ожидать, что при проведении окисления в металлическом реакторе имеет место каталитический

распад гидроперекисей на стенке реактора. Гидроперекиси и особенно надкислоты, образующиеся при окислении альдегидов, являются сильными окислителями и могут реагировать с исходным веществом (альдегидом) нецепным путем. Наконец возможен молекулярный распад промежуточного продукта. Наличие нецепного распада гидроперекиси в реакции окисления установлено экспериментально при окислении циклогексана в стальном автоклаве [5].

Рассмотрим схему: $RH \to P \to K$, в которой промежуточный продукт P образуется цепным путем, а превращается в конечный продукт K — нецепным путем со скоростью $k_M[P]$. Промежуточный продукт обуславливает вырожденное разветвление. Обрыв цепей в реакции квадратичный. Если суммарная активность радикалов остается неизменной в ходе реакции, то для скорости накопления промежуточного продукта получается уравнение:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_0[RH]\sqrt{\frac{k[P]}{k_p}} - k_M[P]$$

или в безразмерных переменных: $\frac{d\pi}{d\tau} = 2(\sqrt{\pi} - \beta\pi)$,

где $$\beta = \frac{k_M\sqrt{k_p}}{k_0\sqrt{k[RH]}}, \quad \tau = \frac{1}{2}k_0\sqrt{\frac{k[RH]}{k_p}}\,t, \quad \pi = \frac{[P]}{[RH]}.$$

После интегрирования получается формула:

$$\pi = \frac{1}{\beta^2}(1 - e^{-\beta\tau})^2. \tag{9}$$

При уменьшении суммарной активности радикалов в ходе реакции естественно ожидать снижения кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта. Рассмотрим различные случаи уменьшения активности радикалов в ходе реакции при неизменном механизме нецепного расходования промежуточного продукта.

В некоторых случаях в ходе реакции наряду с основным процессом окисления идет параллельно образование продуктов, ингибирующих реакцию. Например алкилароматические углеводороды окисляются в основном по α C—H-связи, которая является наиболее слабой. C—H-связи бензольного кольца очень прочные. Однако они также атакуются свободными радикалами в ходе реакции, хотя и с гораздо меньшей скоростью, в результате чего медленно накапливаются фенолы. Фенолы поставляют в реакцию малоактивные феноксильные радикалы, что сказывается на кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта [7]. Рассмотрим следующую схему. Пусть из RH цепным путем образуется промежуточный продукт P со скоростью $k_0[RH][RO_2^{\cdot}]$ и ингибитор InH со скоростью $k_0'[RH][RO_2^{\cdot}]$, $k_0' \ll k_0$. Промежуточный продукт расходуется нецепным путем со скоростью $k_M[P]$ и обуславливает вырожденное разветвление. Обрыв цепей квадратичный. Доля радикалов, образующихся из слабого ингибитора, определяется кинетическим равновесием:

$k_3[InH][RO_2^{\cdot}] = k_4[RH][In^{\cdot}]$, откуда $[In^{\cdot}]/[RO_2^{\cdot}] = k_3[InH]/k_4[RH]$ и

$$[RO_2^{\cdot}] = \frac{n}{1+\delta\sigma}, \text{ где } \delta = \frac{k_3}{k_4}, \quad \sigma = \frac{[InH]}{[RH]}, \quad n = [RO_2^{\cdot}] + [In^{\cdot}].$$

Для скорости накопления промежуточного продукта и ингибитора получаются дифференциальные уравнения: $\frac{d\pi}{d\tau} = 2\left(\frac{\sqrt{\pi}}{1+\delta\sigma} - \beta\pi\right)$, $\gamma = \frac{2k_0'}{k_0}$;

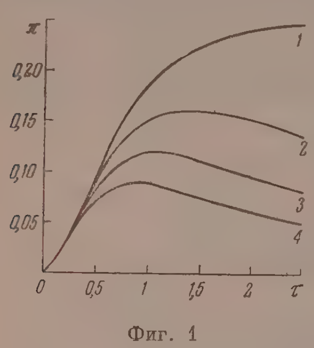
$$\frac{d\sigma}{d\tau} = \gamma\sqrt{\pi}/(1+\delta\sigma), \ \tau \text{ — то же, что в формуле (9).}$$

Для кинетически равновесной концентрации промежуточного продук-

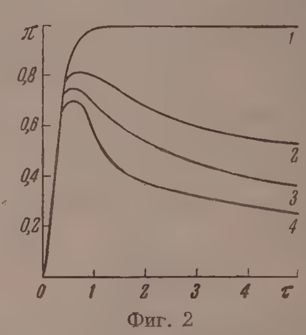
та получается формула: $\pi_p = 1/\beta^2(1+\delta\sigma)^2$. По мере накопления ингибитора в зоне реакции π_p уменьшается. Для кинетической кривой накопления π получается приближенная формула:

$$\pi = \{2(1 - e^{-\beta\tau})/\beta[1 + \sqrt{1 + 4\delta\gamma(\beta\tau + e^{-\beta\tau} - 1)/\beta^2}]\}^2. \qquad (10)$$

На фиг. 1 показаны кривые, рассчитанные по этой формуле для различных значений $\delta\gamma$. Отчетливо видно, что чем больше $\delta\gamma$, тем меньше концентрация промежуточного продукта в реакции.



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта, расходующегося нецепным путем, в случае накопления ингибитора по ходу реакции, рассчитанные по формуле (10) при:

$\beta = 2$ 1 — 4 $\delta\gamma = 0$; 2—4 $\delta\gamma = 1$; 3—4 $\delta\gamma = 5$ и 4—4 $\delta\gamma = 10$

Фиг. 2. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта, расходующегося нецепным путем, при изменении суммарной активности радикалов в ходе реакции. Кривые рассчитаны по формулам (11) и (12) при:

$\beta = 2$ 1— $q = 1$; 2 — $q = 2$; 3 — $q = 3$ и 4—$q = 5$

Изменение активности радикалов может происходить вследствие накопления конечного продукта K. В этом случае:

$$\frac{d\pi}{d\tau} 2[(n_0' + \alpha_{20}n_2')\sqrt{\pi} - \beta\pi]; \quad n_0' = \frac{\alpha_{20}}{\alpha_{20} + \alpha_{02}\xi}; \quad n_2' = \frac{\alpha_{02}\xi}{\alpha_{20} + \alpha_{02}\xi},$$

откуда

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 2(\varphi\sqrt{\pi} - \beta\pi); \quad \varphi = (1 + \alpha_{02}\xi)\Big/\left(1 + \frac{\alpha_{02}}{\alpha_{20}}\xi\right)$$

и

$$\pi_p = \frac{\varphi^2}{\beta^2} = \frac{1}{\beta^2}\left(\frac{1 + \alpha_{02}\xi}{1 + \alpha_{02}\xi/\alpha_{20}}\right)^2.$$

Если свободные радикалы, образующиеся из конечного продукта, менее активны, нежели радикалы из углеводорода, т. е. $\alpha_{20} < 1$, то по мере увеличения доли этих радикалов π_p будут уменьшаться. Обозначим $\frac{1}{\alpha_{20}} = q$, тогда $\varphi = \frac{1 + \alpha_{02}\xi}{1 + q\alpha_{02}\xi}$ и $\varphi_{\min} = \frac{1+1}{1+q}$, поскольку $\xi\alpha_{02} \leqslant 1$. Отсюда $\pi_p \geqslant \frac{1}{\beta^2}\frac{4}{(1+q)^2}$. Если $q = 2$, то π_p уменьшается более чем в два раза. Если $q = 4$, то π_p уменьшается к концу реакции более чем в 5 раз. Как видно, в данном случае сравнительно небольшое уменьшение активности

радикалов сильно снижает кинетически равновесную концентрацию промежуточного продукта, расходующегося нецепным путем. Для кинетической кривой накопления промежуточного продукта получается следующая формула:

$$\pi = \frac{1}{\beta^2}\left(\frac{1+\alpha_{02}\xi}{1+q\alpha_{02}\xi}\right)^2 (1-e^{-\beta\tau})^2. \tag{11}$$

После подстановки этой формулы в дифференциальное уравнение для скорости образования конечного продукта и интегрирования при $\alpha_{02}=1$ получается следующее выражение:

$$q^2\xi - 2q(q-1)\ln(1+\xi) + (q-1)^2\frac{\xi}{1+\xi} = \frac{2}{\beta^2} f_2(\tau) =$$
$$= \frac{2}{\beta^2}\left(\beta\tau + 2e^{-\beta\tau} - \frac{1}{2}e^{-2\beta\tau} - \frac{3}{2}\right). \tag{12}$$

На основе этих двух формул были построены кривые, изображенные на фиг. 2. Из фиг. 2 видно, что чем больше q, тем меньше π_p. Наконец теоретически возможен случай, когда конечный продукт, реагируя с радикалами из углеводорода, превращает их в продукты, отличные от ROOH (P), т. е. перехватывает радикалы RO_2. В этом случае при нецепном расходовании промежуточного продукта для скорости его накопления получается уравнение:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 2\left(\frac{\sqrt{\pi}}{1+\alpha_2\xi} - \beta\pi\right).$$

Множитель $\frac{1}{1+\alpha_2\xi}$ в члене $\frac{\sqrt{\pi}}{1+\alpha_2\xi}$ характеризует долю радикалов из RH, превращающихся в промежуточный продукт. По мере накопления конечного продукта K эта доля уменьшается, однако она не может сделаться меньше 0,5, так как $\alpha_2\xi \leqslant 1$. Для кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта получается формула:

$$\pi_p = \frac{1}{\beta^2(1+\alpha_2\xi)^2}.$$

Предельно минимальное значение, к которому стремится π_p по мере увеличения ξ, равно $\frac{1}{4\beta^2}$, т. е. в 4 раза меньше максимального значения для π_p. Для кинетической кривой π получается формула:

$$\pi = \pi_p(1-e^{-\beta\tau})^2 = \left[\frac{2(1-e^{-\beta\tau})}{\beta+\sqrt{\beta^2+8\alpha_2 f_2(\tau)}}\right]^2,$$

где $f_2(\tau)$ выражается формулой (12).

По сравнению с двумя предыдущими механизмами уменьшения π_p в ходе реакции при нецепном расходовании промежуточного продукта этот механизм «перехватывания» радикалов менее эффективен. Экспериментальных данных, доказывающих такой механизм, нет.

Во всех разобранных выше случаях обрыв цепей был квадратичным. При линейном обрыве цепей и нецепном расходовании промежуточного продукта картина получается несколько более сложной. В этом случае для скорости накопления π получается дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = \varphi(\pi+\omega_0) - \beta\pi, \tag{13}$$

где

$$\tau = k_0 k\,[RH]\,\frac{1}{k_{об}}\,t, \quad \omega_0 = \frac{w_0}{K[RH]}, \quad \beta = \frac{k_M\,k_{об}}{k_0 k\,[RH]};$$

$k_{об}$ — константа скорости линейного обрыва цепей; w_0 — постоянная скорость инициирования цепей; φ — функция, характеризующая изменение скорости цепного образования промежуточного продукта из-за изменения в составе радикалов в реакции.

Кинетически равновесная концентрация для промежуточного продукта существует в том случае, когда $\varphi < \beta$, а так как $\varphi \leqslant 1$, то во всех случаях, когда $\beta > 1$. В этих случаях $\pi_p = \frac{\varphi\omega_0}{\beta - \varphi}$ и по мере уменьшения φ (из-за накопления менее активных радикалов) π_p уменьшается. В случае $\beta < 1$ процесс накопления промежуточного продукта является нестационарным. Однако в ходе реакции φ уменьшается, и это уменьшение может привести к тому, что процесс из нестационарного превратится в стационарный, когда φ сделается меньше β. После этого момента с уменьшением φ будет уменьшаться в ходе реакции и π_p.

Изменение скорости нецепного расходования промежуточного продукта в ходе реакции. Скорость (или точнее константа скорости) нецепного расходования промежуточного продукта остается постоянной в ходе реакции, если накапливающиеся продукты реакции не влияют на этот процесс. Однако в окисляющейся системе существует реальная возможность для протекания нецепных реакций между промежуточным продуктом и продуктами его дальнейшего превращения. В ходе реакции окисления образуются гидроперекиси (промежуточный продукт) и такие вещества, как спирты, кетоны, кислоты. Известно, что гидроперекиси могут окислять спирты в присутствии кислот по ионному механизму, примером может служить следующая реакция [8]:

$$C_6H_5(CH_3)_2COH + (CH_3)_3COOH \rightarrow C_6H_5OH + CH_3COCH_3 + (CH_3)_3COH.$$

Надкислоты, образующиеся при окислении альдегидов, окисляют кетоны до лактонов по ионному механизму [9]. Существует возможность непосредственного окисления продуктов реакции гидроперекисями по молекулярному механизму. Поэтому необходимо рассмотреть случай, когда промежуточный продукт образуется цепным путем, а расходуется нецепным путем со скоростью $k_M[P] + k'_M[P][K]$, где второе слагаемое характеризует собой скорость нецепного взаимодействия промежуточного продукта с конечным продуктом K. В этом случае имеем уравнение:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = 2\,[\sqrt{\pi} - \beta(1 + \varepsilon\xi)\,\pi],$$

в котором π, τ и β — те же, что в формуле (9), а

$$\varepsilon = \frac{k'_M\,[RH]}{\beta}, \quad \text{откуда } \pi_p = \frac{1}{\beta^2(1 + \varepsilon\xi)^2}.$$

По мере накопления конечного продукта $\varepsilon\xi$ растет, а π_p — уменьшается. Эффективность уменьшения π_p из-за накопления K определяется коэффициентом ε. Для накопления π во времени получается формула:

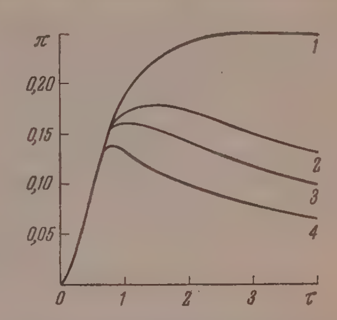
$$\pi = (1 - e^{-\beta\tau})^2 / \beta^2 (1 + \varepsilon\xi)^2.$$

Выражая ξ в виде функции от τ (и пренебрегая величиной $\frac{1}{3}\varepsilon\xi$ по срав-

нению с единицей), получаем; $1 + \varepsilon\xi = \frac{1}{2}(1 + \sqrt{1 + 8\varepsilon f_2(\tau)/\beta^2})$; $f_2(\tau)$ выражается формулой (12). Отсюда:

$$\pi = \left[\frac{2(1 - e^{-\beta\tau})}{\beta + \sqrt{\beta^2 + 8\varepsilon f_2(\tau)}}\right]^2. \qquad (15)$$

На фиг. 3 показан ход кривых π, рассчитанных по этой формуле для различных значений ε. Чем больше ε, тем меньше концентрация промежуточного продукта в реакции.



Фиг. 3. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта, образующегося цепным путем, а расходующегося в результате реакции с конечным продуктом, рассчитанные по формуле (15) для:

$\beta = 2$ 1 — $\varepsilon = 0$; 2 — $\varepsilon = 0{,}1$; 3 — $\varepsilon = 0{,}2$, 4 — $\varepsilon = 0{,}5$

Роль ионных реакций в жидкофазном окислении органических веществ. В результате жидкофазного окисления углеводородов и других органических соединений образуются кислоты, диссоциирующие с образованием ионов H^+ (H_3O^+). Это создает условия для протекания в окисляющейся среде наряду с радикальными реакциями ионных реакций. В немалой степени этому содействует также возрастание полярности среды из-за накопления полярных кислородсодержащих продуктов. С другой стороны, известно, что промежуточные молекулярные продукты, такие как гидроперекиси, под действием кислот распадаются по ионному механизму [10—14]. Ионный распад гидроперекисей катализируется ионом H^+ (H_3O^+) и протекает не только в водных и уксуснокислых растворах под действием сильных кислот, но и в растворе углеводорода под действием уксусной кислоты [13]. Все это дает основание считать, что ионный распад гидроперекисей, по-видимому, играет заметную роль в процессах жидкофазного окисления. Ионный распад гидроперекисей — далеко не единственная ионная реакция, протекающая при жидкофазном окислении углеводородов. При окислении непредельных углеводородов наряду с гидроперекисью в качестве промежуточного продукта образуется окись. Эта окись быстро распадается по ионному механизму под действием кислот. Удаление кислот содой повышает выход окиси [15]. Наконец образование сложных эфиров из спиртов и кислот в окисляющейся системе также происходит по ионному механизму.

Рассмотрим влияние ионной реакции распада промежуточного продукта на его кинетически равновесную концентрацию. Допустим, что промежуточный продукт P (гидроперекись) образуется и расходуется цепным путем, а под действием конечного продукта K (кислоты) распадается по ионному механизму. Скорость ионного распада равна: $K'[\mathrm{P}][\mathrm{H}^+]$. При диссоциации слабых кислот $[\mathrm{H}^+] = K_1\sqrt{[\text{кислота}]}$, где K_1 константа равновесия. Отсюда скорость ионного распада Р равна $K''[P]\sqrt{[K]}$. При линейном обрыве цепей для скорости накопления промежуточного продукта получается уравнение:

$$\frac{d\pi}{d\tau} = (1 - \alpha_1\pi)(\omega_0 + \pi) - \beta\pi\sqrt{\xi},$$

где π, τ, ω_0 и α_1 — те же, что и в уравнении (13), а $\beta = \frac{K''k_{об}}{k_0 k\sqrt{[\mathrm{RH}]}}$. Это уравнение справедливо и при квадратичном обрыве цепей, когда инициирование цепей происходит по бимолекулярной реакции. В развившейся реакции ω_0 мало по сравнению с π. Учитывая это, получаем следующее выражение для π_p: $\pi_p = \frac{1 - \beta\sqrt{\xi}}{\alpha_1}$.

С увеличением ξ π_p уменьшается. Для изменения π во времени получается следующая приближенная формула:

$$\pi = \frac{(1-\beta\sqrt{\xi})\,\pi_0 e^{\tau}}{1+\alpha_1\pi_0 e^{\tau}} \tag{16}$$

$$(\pi = \pi_0 \quad \text{при} \quad \tau = 0).$$

Чтобы построить π_p как функцию от τ, интегрируем уравнение для скорости образования ξ:

$$\frac{d\xi}{d\tau} = \frac{1}{\alpha_1}(1-\beta\sqrt{\xi})^2\left(\frac{\alpha_1\pi_0 e^{\tau}}{1+\alpha_1\pi_0 e^{\tau}}\right)^2;$$

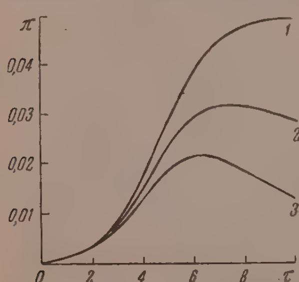
$$\ln(1-\beta\sqrt{\xi}) + \frac{1}{1-\beta\sqrt{\xi}} - 1 = \frac{\beta^2}{2\alpha_1} f_3(\tau);$$

$$f_3(\tau) = \ln\frac{\alpha_1\pi_0 e^{\tau}+1}{\alpha_1\pi_0+1} + \frac{1}{\alpha_1\pi_0 e^{\tau}+1} - \frac{1}{\alpha_1\pi_0+1};$$

$\ln(1-\beta\sqrt{\xi})$ и $\frac{1}{1-\beta\sqrt{\xi}}$ можно разложить в ряд по степеням $\beta\sqrt{\xi}$ и ограничиться двумя членами (при не очень больших β). Тогда

$$\xi + \frac{4}{3}\beta\xi\sqrt{\xi} = \frac{1}{\alpha_1} f_3(\tau). \tag{17}$$

Построив график $\xi = f(\tau)$, можно построить затем и π как функцию от τ. На фиг. 4 показаны кривые π, построенные таким образом для разных значений β. Чем больше β (чем быстрее идет ионный распад), тем меньше концентрация промежуточного продукта. Аналогичная картина получается и для квадратичного обрыва цепей. Таким образом, ионные реакции могут играть заметную роль в кинетике реакций жидкофазного окисления. Экспериментально такое решающее влияние ионного распада гидроперекисного промежуточного продукта на кинетику суммарного окисления было установлено при изучении окисления бензальдегида [16]. Промежуточным продуктом в этой реакции является надбензойная кислота. В начале реакции весь поглощенный кислород переходит в надбензойную кислоту. С появлением бензойной кислоты концентрация надбензойной кислоты резко падает и становится весьма небольшой. Уменьшение концентрации промежуточного продукта сказывается на кинетике окисления — скорость поглощения кислорода заметно уменьшается. Если бензойную кислоту вводить в исходный бензальдегид, то окисление протекает с самого начала с гораздо меньшей скоростью. Эти опыты наглядно показывают, насколько существенную роль могут играть ионные реакции в процессах жидкофазного окисления.



Фиг. 4. Кинетические кривые накопления промежуточного продукта, расходующегося как цепным путем, так и по ионному механизму под действием конечного продукта. Кривые рассчитаны по формулам (16) и (17) для:

1 — $\pi_0=0{,}002$; $\alpha_1=5$; $\beta=0$; *2* — $\beta=0{,}5$; *3* — $\beta=1$

Проведенное выше рассмотрение всех теоретически возможных и наблюдаемых на опыте случаев уменьшения кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта позволяет выделить две главные причины. Первая причина заключается в изменении состава радикалов и их

тивности в ходе реакции. При цепном механизме образования и расходования промежуточного продукта изменение его кинетически равновесной концентрации происходит в том случае, если изменяется относительная реакционная способность радикалов, т. е.

$$\frac{k_{01}}{k_{00}} \neq \frac{k_{i1}}{k_{i0}}.$$

то имеет место тогда, когда теплоты этих четырех реакций не одного зна... При нецепном расходовании промежуточного продукта его кинетически равновесная концентрация еще более сильно зависит от изменения активности радикалов. Вторая причина — увеличение скорости нецепного расходования промежуточного продукта в ходе реакции. Это происходит или из-за накопления веществ, реагирующих с промежуточным продуктом, или из-за накопления кислот, вызывающих ионный распад промежуточного продукта. В реальных процессах окисления можно ожидать как случаи, когда обе причины действуют вместе, так и случаи, когда одна из них оказывается доминирующей.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен теоретически вопрос о причинах изменения кинетически равновесной концентрации промежуточного молекулярного продукта в сложной цепной реакции.

2. На примере реакции RH → P → K разобраны все случаи, приводящие к уменьшению кинетически равновесной концентрации промежуточного продукта.

3. Кинетически равновесная концентрация промежуточного продукта может уменьшаться по двум причинам: из-за изменения состава радикалов в ходе реакции и из-за увеличения скорости нецепного расходования промежуточного продукта.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
22.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Госхимиздат, М., 1934.
2. Н. С. Ениколопян, Ж. физ. химии 30, 769 (1956).
3. Н. С. Ениколопян, Г. В. Королев и Г. П. Савушкина, Ж. физ. химии 31, 864 (1957).
4. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии 31, 1481 (1957).
5. Е. Т. Денисов, Ж. физ. химии 33, 1198 (1959).
6. С. Р. Сергиенко и Н. Я. Черняк, Докл. АН СССР 113, 351 (1957).
7. Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль, Усп. химии 27, 365 (1958).
8. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, A. S. Poshkus, J. Organ. Chem. 15, 775 (1950).
9. S. L. Friess, J. Amer. Chem. Soc. 71, 2571 (1949).
10. M. S. Kharasch, A. Fono, W. Nudenberg, J. Organ. Chem. 15, 748 (1950).
11. M. S. Kharasch, J. S. Burt, J. Organ. Chem. 16, 150 (1951).
12. J. E. Hay, N. M. Johnstone, C. F. Tipper, R. H. Williams, J. Chem. Soc. 1954, 629.
13. C. F. Tipper, J. Chem. Soc. 1953, 1675.
14. F. H. Seubold, W. E. Vaughan, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3790 (1953).
15. E. J. Gasson, A. F. Millidge, G. S. Primavesi, J. Chem. Soc. 1954, 2161.
16. W. A. Waters, C. Wickham — Jones, J. Chem. Soc. 1951, 812.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

В. Я. БАСЕВИЧ

ОПТИМАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КАПЕЛЬ ПРИ ГОРЕНИИ ЧАСТИЧНО ИСПАРЕННОГО ТОПЛИВА

Вопрос о влиянии распределения капель топлива по размерам на скорость сгорания был рассмотрен теоретически Пробертом [1]. Им было показано, что не только уменьшение диаметров капель, но и характер распределения влияет на полноту сгорания. Однако в работе не рассматривался возможный эффект предварительного частичного испарения струи топлива до зоны пламени на скорость горения. В нашей работе [2] было выведено приближенное соотношение, связывающее скорость сгорания капель и всего впрыскиваемого топлива, включая предварительно испаренную фазу топлива, при условии, когда последняя образует паровоздушную смесь негорючего состава. Это соотношение имеет вид:

$$\frac{G_{т}}{G_{тк}} = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1/\alpha_{и}}, \tag{1}$$

где $G_{т}$ — суммарная скорость горения топлива, капель и паров; $G_{тк}$ — скорость горения капель, $\varkappa$ — отношение коэффициентов диффузии кислорода и топлива при их переносе из окружающей среды к зоне горения капли (в турбулентном потоке $\varkappa \approx 1$); $\alpha_{и}$— состав смеси, образуемый испаренной фазой топлива.

Экспериментальная проверка справедливости формулы (1) проведена в [3]. В настоящей работе для определения оптимального распределения капель по размерам, на основе этой формулы произведен теоретический расчет скорости сгорания струи распыленного топлива, капель и паровой фазы, при различном предварительном испарении.

Для расчета был использован закон распределения размеров капель в струе в форме Розина — Раммлера аналогично тому, как это сделано в [1]:

$$R = e^{-(D_0/\overline{D}_0)^m}, \tag{2}$$

где R — объемная или весовая доля капель, имеющая диаметр больше D_0; $\overline{D}_0$ — константа, имеющая размерность длины; m — константа распределения, обычно равная от 2 до 4, и квадратичный закон сгорания капель:

$$D_0^2 - D^2 = k\tau, \tag{3}$$

где D — текущий диаметр капель при сгорании; k — так называемая константа скорости сгорания; τ — время горения. Соотношение (3) при горении в турбулентном потоке справедливо для достаточно крупных капель, когда скорость сгорания паров от капель превосходит скорость их испарения. По-видимому, только в этой области возможно вообще ожидать заметного влияния как характеристик распределения капель, так и испарения топлива на скорость сгорания.

Определим зависимость полноты сгорания капель от времени горения. Число капель для области диаметров от D_0 до $D_0 + dD_0$ опреде-

ляется дифференцированием (2) с последующим делением на объем одной капли:

$$\frac{dR}{\frac{\pi}{6}D_0^3} = \frac{6}{\pi} m \frac{D_0^{m-4}}{\overline{D}_0^m} e^{-(D_0/\overline{D}_0)^m} dD_0.$$

После уменьшения диаметра D_0 до D за счет сгорания за время τ объем данного числа капель будет:

$$\frac{6}{\pi} m \frac{D_0^{m-4}}{\overline{D}_0^m} e^{-(D_0/\overline{D}_0)^m} dD_0 \cdot \frac{1}{6}\pi D^3,$$

так что объем всей струи с учетом (3) равен интегралу этого выражения в области значений $D = \sqrt{D_0^2 - k\tau}$ от 0 до ∞:

$$\beta = \int\limits_{D_0=\sqrt{k\tau}}^{\infty} m \frac{D_0^{m-4}}{\overline{D}_0^m} e^{-(D_0/\overline{D}_0)^m} D^3 dD_0 =$$

$$= m \int\limits_{D_0=\sqrt{k\tau}}^{\infty} \frac{D_0^{m-4}}{\overline{D}_0^m} e^{-(D_0/\overline{D}_0)^m} [D_0^2 - k\tau]^{3/2} dD_0.$$

Используя в качестве времени величину $\frac{k\tau}{\overline{D}_0^2}$, а в качестве диаметра капли — отношение $D_0/\overline{D_0}$ для $D \geqslant 0$, получаем, как и в работе [1], полноту сгорания капель в безразмерном виде:

$$\eta_k = 1 - \beta = 1 - m \int\limits_{\sqrt{k\tau/\overline{D}_0^2}}^{\infty} \left(\frac{D_0}{\overline{D}_0}\right)^{m-4} \left[\left(\frac{D_0}{\overline{D}_0}\right)^2 - \frac{k\tau}{\overline{D}_0^2}\right]^{3/2} e^{-(D_0/\overline{D}_0)^m} d\frac{D_0}{\overline{D}_0} \ldots\ldots \quad (4)$$

Нетрудно получить аналогичную зависимость для одиночной капли или монодисперсной струи с одинаковым для всех капель значением диаметра $\overline{D}_0$ $(m = \infty)$

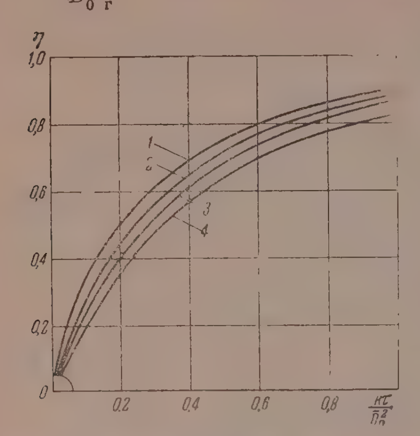
$$\eta_k = 1 - \left[1 - \frac{k\tau}{\overline{D}_0^2}\right]^{3/2}. \quad (5)$$

Поскольку соотношение (3) справедливо и для процесса испарения (при других значениях k), степень предварительного испарения φ — отношение веса паровой фазы к общему весу топлива — определяется также по (4) и (5). Как это видно из вывода формул (4) и (5), при $\varphi > 0$ расчет η_k должен производиться для значений $\frac{k\tau}{\overline{D}_0^2}$, соответствующих сумме времен предварительного испарения $\left(\frac{k\tau}{\overline{D}_0^2}\right)_и$ и горения $\left(\frac{k\tau}{\overline{D}_0^2}\right)_г$. Пользуясь (1), нетрудно найти суммарную полноту сгорания капель и паровой фазы топлива:

$$\eta = \frac{G_т}{G_{тк}} \eta_k = \frac{\varkappa}{\varkappa - 1/\alpha_и^*} \eta_k. \quad (6)$$

Расчет проведен методом графического интегрирования для $m = 2{,}4$ и ∞ (фиг. 1,2 и 3). В соответствии с условиями применимости формулы (1) принято отношение топлива и воздуха стехиометрическое $\left(\alpha_и = \frac{1}{\varphi}\right)$ и

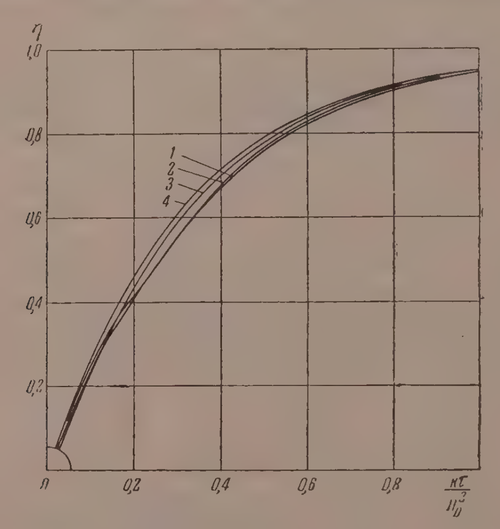
$\varphi = 0$, 0,20, 0,40 и 0,60, причем взято $\varkappa = 1$, соответствующее турбулентному потоку. Для возможности сопоставления полноты сгорания при разных значениях φ по оси абсцисс отложено безразмерное время сгорания $\left(\frac{k\tau}{D_0^2}\right)_г$, равное разности общего времени испарения и сгорания $\left(\frac{k\tau}{D_0^2}\right)$ и времени испарения $\left(\frac{k\tau}{D_0^2}\right)_и$, для которого получаются принятые в расчете значения φ. Расчеты проведены только до значений $\left(\frac{k\tau}{D_0^2}\right)_г = 1{,}0$, так как при дальнейшем увеличении времени полнота сгорания возрастает довольно медленно.



Фиг. 1. Полнота сгорания при $m = 2$ и φ, равном:

1 — 0; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 60

Как это видно, для значения константы распределения $m = 2$ эффект предварительного испарения отрицательно сказывается на полноте сгорания (фиг. 1). Для значений $m=4$ редварительное испарение оказывается выгодным, хотя выигрыш в полноте сгорания незначительный (фиг. 2). При $m = 3$ предварительное испарение, как показали расчеты, на скорость сгорания практически не влияет. Для монодисперсной струи $m = \infty$ положительное воздействие испарения весьма существенно (фиг. 3). Физический смысл такого влияния m состоит в том, что при малых значениях m с увеличением предварительной степени испарения в бóльшей степени уменьшается скорость сгорания капель топлива, чем



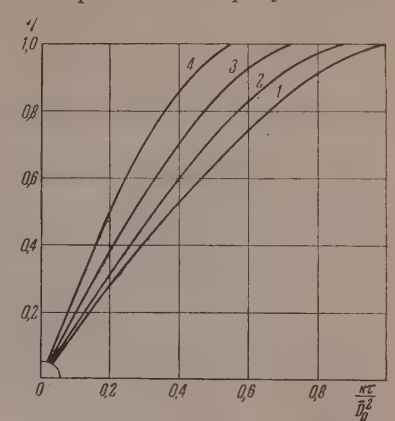
Фиг. 2. Полнота сгорания при $m = 4$ и φ, равном:

1 — 0; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 60

при больших значениях m, вследствие чего, как это видно из (1), и общая скорость сгорания топлива уменьшается в бóльшей степени. Таким образом, помимо очевидной выгодности уменьшения характеристического

диаметра капель $\overline{D}_0$ для повышения скорости и полноты сгорания выгодно приближение к монодисперсному распределению при всех значениях степени предварительного испарения.

Следует заметить, что обычно наблюдаемое в опытах весьма существенное повышение скорости и полноты сгорания по мере увеличения степени предварительного испарения может иметь, кроме названной, и другие различные причины. Во-первых, это может быть обязано лучшему макрораспределению топлива; во-вторых, — частичному нарушению диффузионного механизма горения капель. Действительно, с увеличением степени предварительного испарения повышается вероятность отрыва зоны горения от капель, что может привести к увеличению очагов горения. Вследствие этого увеличивается скорость сгорания паровой фазы топлива, и, следовательно, общая скорость сгорания топлива. Поэтому положительный эффект предварительного испарения, по-видимому, не следует связывать только с большими значениями константы распределения m.



Фиг. 3. Полнота сгорания при $m = \infty$ и φ, равном:

1 — 0; 2 — 20; 3 — 40; 4 — 60

ВЫВОДЫ

1. Характер распределения капель влияет на полноту сгорания частично испаренного топлива.

2. Большие значения константы распределения ($m \geqslant 4$) увеличивают скорость и полноту сгорания частично испаренного топлива.

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. P. Probert, Phyl. Mag. 37, 94 (1946).
2. В. Я. Басевич, Ж. физ. химии 31, 1619 (1957).
3. В. Я. Басевич, Изв. АН СССР. Отд. техн. н. № 2, 26 (1958).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

Ю. М. КЕССЛЕР и А. И. ГОРБАНЕВ

ЗАМЕЧАНИЕ К ТЕОРИИ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для объяснения причин расхождения теории Дебая — Гюккеля [1] с опытом был предложен ряд различных поправок, учитывающих дополнительное действие тех или иных факторов. Были учтены силы отталкивания, действующие между ионами на малых расстояниях, выражая поправку через собственный объем ионов [2, 3], введена поправка на коволюм иными путями [4—6], учтен коволюм ионов при выводе функции распределения [7, 8]*, введена поправка на изменение количества «свободного» растворителя [10—14], учтено влияние сольватации на коволюм ионов и на изменение количества «свободного» растворителя [6, 15]. В работах [3—6,8, 10—15] получены выражения для коэффициентов активности f и в некоторых случаях — для осмотических коэффициентов; Вике и Айген [7] и Робинзон и Стокс [16] вывели и уравнения для теплоты разбавления ΔW и относительного парциального молярного теплосодержания электролита $\overline{L}_2$. Уравнения для f, имеющие, в общем случае, различный вид, содержат параметр a или h и a (a — средний диаметр ионов; h — число гидратации).

Все уравнения для f [3—8, 10—15] описывают опытные данные для растворов 1,1-электролитов в воде при 25° (диэлектрическая постоянная $\varepsilon = 78{,}5$) до $c = 1—4$ *моль/л*. Однако уравнения разных авторов, хотя бы и полученные на основании одинаковых предпосылок, требуют различных значений a и h при прочих равных условиях. Уже одно это может служить указанием на недостаточность введенных поправок; она становится очевидной при попытке применения уравнений [3—8, 10—15] для описания ΔW или $\overline{L}_2$. Нами были получены и проверены на опыте выражения для ΔW и $\overline{L}_2$ из уравнений [2—6, 10—15]. При этом оказалось, что для описания опытных данных для растворов галогенидов щелочных металлов в H_2O, H_2O_2 и формамиде при 0° и 25° необходимо положить $da/dT > 0$ и $dh/dT > 0$. То же самое было показано Ланге и Мёрингом [17] для случая применения уравнения [7] к водным растворам. Однако допущение $da/dT > 0$ и $dh/dT > 0$ противоречит опыту.

Из измерения температурной зависимости коэффициентов активности было найдено, что в интервале 15—30° a уменьшается с ростом T (таблица). Уменьшение a с ростом T было найдено также для йодистого тетраамиламмония по электропроводности его растворов в C_6H_6 : $a = 5{,}67$ Å при 25° и 5,47Å при 60° [21]. На основе большого экспериментального материала Эйкен [22] показал, что с повышением температуры до 100° первый гидратный слой, самый близкий к иону, почти не нарушается, а внешние слои разрушаются. Используя эти представления, Айгену и Вике [23] удалось объяснить температурный ход кривых кажущейся теплоемкости LiBr, NaCl и $MgCl_2$. Ван-Руивен [24], исследуя давление пара растворов, нашел, что h_i ионов щелочных металлов, галоидов и некоторых других не изменяется в интервале 18—100°. Позже [25] он при-

* При вычислениях авторы [7] и [8] шли разными путями, однако полученные результаты практически одинаковы [9], поэтому в дальнейшем мы говорим только о [7].

шел к выводам, аналогичным выводам Эйкена [22]. Из давления же пара растворов Дармуа [26] нашла, что h LiCl, NaCl, KCl, Na_2SO_4, $CaCl_2$ и CaJ_2 немного уменьшается с ростом T. Исследуя диссоциацию KCl в воде и водяном паре высокой плотности, Франк [27] нашел, что h_i K^+ и Cl^- и энергии их гидратации остаются практически неизменными, немного уменьшаясь, вплоть до температур порядка 600°. Джоши и Джоши [28] из изучения температурной зависимости показателя преломления растворов пришли к выводу, что в интервале 20—55° гидратация NaCl не изменяется, а Na_2CO_3 и $MgSO_4$ частично дегидратируются. Хастед и Эль-Сабе [29], изучая температурную зависимость диэлектрической релаксации в растворах NaCl, NaBr и пропионата натрия, нашли, что h практически не меняется в интервале 0—60°. Из данных по поглощению ультразвука в растворах Сасаки и Ясунага [30] заключили, что гидратация NaCl убывает линейно с $\sqrt{T}$ в интервале 0—60°. Дубинина и Кудрявцев [31] нашли из адиабатической сжимаемости растворов уменьшение h $Ba(CH_3COO)_2$ и изовалериановокислого кальция в интервале 20—30°. Александер [32], исследуя термодиффузию в растворах, пришел к выводу, что в случае галогенидов щелочных металлов и некоторых других солей гидратация уменьшается в интервале 25—100°, причем уменьшение h_i качественно согласуется с теорией Эйкена [22].

Таблица

Зависимость a от температуры

(растворитель H_2O)

Электролит	a в Å	Температура в °C	Литератур. ссылка
HCl	4,23 4,21	15 30	[18]
$ZnSO_4$	3,64 3,60	12,5 37,5	[19]
$CdSO_4$	3,7 3,6	0 25	[20]

Наряду с перечисленными работами [18—32] следует отметить, что Каминский [33] обнаружил некоторое увеличение относительной вязкости растворов ряда солей в интервале 15—40°, а Хастед и сотрудники [34] обнаружили небольшое увеличение понижения ε в растворах NaCl в интервале 0—40°. Оба эти факта одинаково можно объяснить тем, что с ростом T разрушается структура воды и несколько облегчается ориентация ее молекул ионами. По Самойлову [35], это означает, что увеличивается потенциальный барьер, разделяющий два положения равновесия молекулы воды, одно из которых расположено к иону ближе, чем другое. Этот эффект имеет место не только для ближайших к иону молекул воды, но и распространяется на значительное расстояние от иона, т. е. является интегральным. Поэтому он совершенно недостаточен для оправдания допущения $dh/dT > 0$ и тем более для $da/dT > 0$, особенно если учесть, что в ростом T увеличивается энергия электростатического межионного взаимодействия (за счет снижения ε среды) и кинетическая энергия ионов.

Таким образом, приведенные данные с несомненностью свидетельствуют о том, что допущения $dh/dT > 0$ и $da/dT > 0$ неверны. Отсюда следует, что если какое-либо уравнение требует для описания опытных ΔW и $\bar{L}_2$ положительных значений dh/dT и da/dT, то значит оно не учитывает каких-то явлений в растворе, компенсируя это эмпирическим подбором производных. Понятно, что этот вывод справедлив не только в отношении уравнений, вводящих поправку к теории [1], но и в отношении самостоятельных теорий. В частности, это относится к теории Майера [36] и Глаубермана и Юхновского [37], которые, как было показано [38, 39], требуют для описания ΔW значений $da/dT > 0$.

Как известно, учет изменения ε с концентрацией и кратных столкновений также не дает возможности описать случаи $\Delta W - \Delta W_D > 0$ и $\bar{L}_2$—

$-\overline{L}_2^D < 0$ (ΔW_D и $\overline{L}_2^D$ — величины теории [1]). Вместе с перечисленными выше эти поправки исчерпывают все возможные причины отклонения от теории [1] (речь идет о достаточно малых концентрациях), кроме взаимодействия ионов на близких расстояниях с учетом изменения ε вблизи ионов и изменения структуры раствора с концентрацией. Отсюда ясно, что именно два последних явления играют основную роль в случае $\Delta W - \Delta W_D > 0$ и $\overline{L}_2 - \overline{L}_2^D < 0$.

ВЫВОДЫ

Допущения об увеличении с температурой среднего диаметра ионов и чисел гидратации в общем случае противоречат опыту. Для объяснения причин положительных отклонений опытных теплот разбавления от теории Дебая — Гюккеля необходим учет существования в растворе ионных пар и изменения структуры раствора с концентрацией.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
7.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z. 24, 185, 305 (1923).
2. L. Onsager, Chem. Rev. 13, 73 (1933).
3. P. Van Risselberghe, S. Eisenberg, J. Amer. Chem. Soc. 61, 3030 (1939); 62, 451 (1940).
4. H. Falkenhagen, E. Schmutzer, Naturwissenschaften 40, 314, 602 (1953).
5. E. Schmutzer, Z. phys. Chem. (Leipzig) 203, 292 (1954).
6. Н. Е. Хомутов, Ж. физ. химии 30, 2016 (1956).
7. E. Wicke, M. Eigen, Naturwissenschaften 38, 453 (1951); 39, 545 (1952); Z. Elektrochem. 56, 551 (1952).
8. M. Dutta, S. N. Bagchi, J. Indian Physics 24, 61 (1950).
9. M. Dutta, Naturwissenschaften 39, 108 (1952).
10. N. Bjerrum, Z. anorgan. Chem. 109, 275 (1920).
11. G. Scatchard, J. Amer. Chem. Soc. 47, 2098 (1925).
12. R. Stokes, R. A. Robinson, там же 70, 1870 (1948).
13. T. Ikeda, Bull. Chem. Soc. Japan 24, 101 (1951).
14. D. G. Miller, J. Phys. Chem. 60, 1296 (1956).
15. E. Glueckauf, Trans. Faraday Soc. 51, 1235 (1955).
16. R. A. Robinson, R. Stokes, Ann. N. Y. Acad. Sci. 51, 593 (1949).
17. E Lange, K. Möhring, Z. Elektrochem. 56, 927 (1952).
18. H. S. Harned, R. W. Ehlers, J. Amer. Chem. Soc. 55, 2179 (1933).
19. J. A. Cowpertwaite, V. K. La Mer, ibid. 53, 4333 (1931).
20. V. K. La Mer, W. G. Parks, ibid, 53, 2040 (1931).
21. W. F. Luder, P. B. Kraus, C. A. Kraus, R. M. Fuoss, ibid, 58, 255 (1936).
22. A. Eucken, Z. Elektrochem. 52, 6 (1948).
23. M. Eigen, E. Wicke, ibid. 55, 354 (1951).
24. B. H. Van Ruyven, Rec. trav. chim. 72, 739 (1953).
25. B. H. Van Ruyven, Chem. Weekblad 52, 563 (1956).
26. G. Darmois, Compt. rend. 244, 601 (1957).
27. E. U. Frank, Z. phys. Chem. (Frankfurt) 8, 107 (1956).
28. S. S. Joshi, D. P. Joshi, J. Indian Chem. Soc. 33, 149 (1956).
29. J. B. Hasted, S. H. M. El—Sabeh, Trans. Faraday Soc. 49, 1003 (1953).
30. T. Sasaki, T. Yasunaga, Bull. Chem. Soc. Japan 28, 269 (1955).
31. Е. Ф. Дубинина и Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустики к исследованию вещества, вып. 4, (1957), стр. 137.
32. K. F. Alexander, Z. phys. Chem. (Leipzig) 203, 228 (1954).
33. M. Kaminsky, Z. phys. Chem. (Frankfurt) 5, 154 (1955); 8, 173 (1956); 12, 206 (1957).
34. J. B. Hasted, D. M. Ritson, C. H. Collie, J. Chem. Phys., 16, 1 (1948).
35. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
36. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. 18, 1426 (1950).
37. А. Е. Глауберман и И. Р. Юхновский, Ж. экспер. и теорет. физ. 22, 562, 572 (1952).
38. G. C. Benson, Can. J. Chem. 32, 802 (1954).
39. Ю. М. Кесслер и А. И. Горбанев, Изв. Вост. филиалов АН СССР, № 6, 50 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Н. А. СЕМЕНОВ

ПОЛУЧЕНИЕ α, α, ω-ТРИХЛОРАЛКЕНОВ ИЗ α, α, α, ω-ТЕТРАХЛОРАЛКАНОВ

α, α, ω-Трихлоралкены представляют большой интерес в качестве исходных веществ для синтеза разнообразных соединений [1]. Наиболее простым способом их получения является дегидрохлорирование α, α, α, ω-тетрахлоралканов [2—4], получаемых реакцией теломеризации этилена и четыреххлористого углерода. Одним из авторов этой статьи и Захаркиным было показано [2], что α, α, α, ω-тетрахлоралканы дегидрохлорируются при нагревании с небольшим количеством хлорного железа или хлористого алюминия и дают высокие выходы трихлоралкенов, содержащих от 5 до 9 атомов углерода в молекуле. Оказалось, что дегидрохлорирование тетрахлоралканов с числом атомов углерода от 5 до 11 в молекуле также легко осуществляется нагреванием до 50—60° в присутствии пятихлористой сурьмы. Пятихлористая сурьма растворима в тетрахлоралканах, и реакция проходит в гомогенной среде, выходы трихлоралкенов близки к количественным. Дегидрохлорирование высших α, α, α, ω-тетрахлоралканов достигается нагреванием до 140—150° в присутствии безводного хлористого цинка. Этим путем из соответствующих α, α, α, ω-тетрахлоралканов получены 1,1,9-трихлорнонен-1, 1,1,11-трихлорундецен-1 и 1,1,13-трихлортридецен-1.

Гидролиз 1,1,13-трихлортридецена-1 концентрированной серной кислотой привел к получению 13-хлортридекановой кислоты с выходом 80% от теорет., этим доказывается нормальное строение трихлортридецена и, следовательно, отсутствие изомеризации в процессе реакции дегидрохлорирования в присутствии хлористого цинка. При нагревании 1,1,1,3-тетрахлорпропана с безводным хлористым цинком гладко с высоким выходом удалось получить 1,1,3-трихлорпропен-1.

Как было показано ранее [3], дегидрохлорирование 1,1,1,3-тетрахлорпропана раствором едкой щелочи в спирте приводит к получению смеси 1,1,1-трихлорпропена и 1,1,3-трихлорпропена-1, однако реакция осложняется образованием 1,1-дихлор-3-этоксипропена-1, что затрудняет получение 1,1,3-трихлорпропена-1 в чистом виде. Более удобно вести дегидрохлорирование 1,1,1,3-тетрахлорпропана раствором едкого кали в метил- или этилцеллозольве, в этом случае легко можно получить и 1,1,3-трихлорпропен-1 в чистом виде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дегидрохлорирование α, α, α, ω-тетрахлоралканов в присутствии пятихлористой сурьмы

1, 1, 5-Трихлорпентен-1 получен из 1 *М* 1, 1, 1, 5-тетрахлорпентана и 10 *г* $SbCl_5$ при медленном нагревании смеси до 60° в течение 1 часа с последующей отгонкой продукта реакции с водяным паром, сушкой над $CaCl_2$ и перегонкой. Выход 94% от теорет.; т. кип. 68 — 69° (7 *мм*);

n_D^{20} 1,4890; d_4^{20} 1,2719. Литературные данные [2]: т. кип. 68—69° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4892; d_4^{20} 1,2724.

1, 1, 7-Трихлоргептен-1 получен из 1 *М* 1, 1, 1,7-тетрахлоргептана и 10 *г* $SbCl_5$ при нагревании смеси до 60° в течение часа с последующей трехкратной отмывкой полученного продукта соляной кислотой от пятихлористой сурьмы и перегонкой в вакууме. Выход 93% от теор.; т. кип. 98—99° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4852; d_4^{20} 1,1900. Литературные данные [2]: т. кип. 101—102° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4850; d_4^{20} 1,1902.

1, 1,11-Трихлорорундецен-1 получен из 0,5 *М* 1, 1, 1, 11-тетрахлорундекана и 5 *г* $SbCl_5$. Реакция прошла за 15 мин. на 85% (по HCl) при комнатной температуре. Полученный продукт, предварительно отмытый соляной кислотой от $SbCl_5$ и перегнанный в вакууме, разогнан на колонке. Выход 62% от теорет.; тем. кип. 122—123° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4820; d_4^{20} 1,0950; найдено *MR* 67,10; вычислено *MR* 67,13. Найдено: С 50, 94; 51, 03; Н 7,34; 7,38; Cl 41,39; 41,57%. $C_{11}H_{19}Cl_3$. Вычислено: С 51, 28; Н 7,43; Cl 41,29%.

При гидролизе 1, 1, 11-трихлорундецена-1 трехкратным по весу количеством 94%-ной серной кислоты при 80° с выходом 86% от теорет. получена ω-хлорундекановая кислота с т. пл. 40—42° (после перегонки и перекристаллизации из гептана). Литературные данные [5]: т. пл. 41—42°.

Дегидрохлорирование α, α, α, ω-тетрахлоралканов при помощи хлористого цинка

1, 1, 3-Трихлорпропен-1 получен из 5 *М* тетрахлорпропана медленной отгонкой над хлористым цинком (10 *г*) при температуре 103—110° (гонится смесь трихлорпропена с исходным тетрахлорпропаном и хлористым водородом). Полученный дистиллат разогнан на колонке. Выход 1, 1, 3-трихлорпропена-1 76% от теорет.; т. кип. 132—132,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4948; d_4^{20} 1,3951. Литературные данные [3]: т. кип. 131—132° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4938; d_4^{20} 1,3940. Кроме того, получено 20% непрореагировавшего исходного вещества.

1, 1,9-Трихлорнонен-1 получен из 0,4 *М* тетрахлорнонана нагреванием последнего с 10 *г* $ZnCl_2$ при 135—145° в течение 3 час. до выделения ~95% теоретического количества хлористого водорода. Продукт реакции слит с хлористого цинка и перегнан в вакууме. При повторной разгонке с выходом 81% от теорет. получен 1, 1, 9-трихлорнонен-1 с т. кип. 94—95° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4830: d_4^{20} 1,1331. Данные для 1,1,9-трихлорнонена-1, полученного дегидрохлорированием с $SbCl_5$: т. кип. 92° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4836; d_4^{20} 1,1338.

1, 1, 11-Трихлорундецен-1 получен из 0,4 *М* тетрахлорундекана с выходом 74% от теорет. в тех же условиях, что и трихлорнонен.

1, 1, 13-Трихлортридецен-1 получен из 0,3 *М* тетрахлортридекана и 10 *г* $ZnCl_2$ при нагревании до 140—150° в течение 3 час. Из продуктов дегидрохлорирования после трехкратной перегонки выделен 1, 1, 13-трихлортридецен-1 с выходом 70% от теорет.; т. кип. 147—148° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4805; d_4^{20} 1,0612; найдено *MR* 76,55; вычислено *MR* 76,37. Найдено: С 54,61; 54,81; Н 7,86; 7,83; Cl 37,19; 37,06%. $C_{13}H_{23}Cl_3$. Вычислено: С 54,65; Н 8,12; Cl 37,23%.

При гидролизе 43 *г* (0,15 *М*) 1,1,13-трихлортридецена-1 120 *г* концентрированной серной кислоты (95%) при 90—100° в течение 45 мин. было получено 30 *г* (80% от теорет.) 13-хлортридекановой кислоты с т. кип. 168—172° (2 *мм*); т. пл. 53—54° (из гептана). Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дает. Литературные данные [5]: т. пл. 52—53° (из петролейного эфира).

Дегидрохлорирование 1, 1, 1, 3-тетрахлорпропана раствором щелочи в этилцеллозольве

К смеси 75 *г* кускового KOH и 150 *мл* этилцеллозольва при перемешивании и непрерывном охлаждении ледяной водой в течение часа прикапано 182 *г* (1 *М*) тетрахлорпропана, после чего реакционная смесь нагрета до 80° и по истечении 3—5 мин. разбавлена водой. Отделившееся масло подвергнуто перегонке с водяным паром, дистиллат отделен от воды, высушен над хлористым кальцием и разогнан на колонке. Получено 1,1,1-трихлорпропена с т. кип. 101—102° 77 *г* (53% от теорет.); n_D^{20} 1,4685; d_4^{20} 1,3296, 1,1,3-трихлорпропена-1 с т. кип. 132—134° 35 *г* (24% от теорет.) и 22 *г* остатка. Повторение этого же опыта с едким натром (60 *г* NaOH на 150 *мл* этилцеллозольва и 1 *М* тетрахлорпропана) дало 70 *г* (48% от теорет.) $CCl_3 - CH = CH_2$ и 22 *г* (15% от теорет.) $CCl_2 = CHCH_2Cl$. Количество вышекипящих продуктов возросло.

ВЫВОДЫ

1. Проведено дегидрохлорирование некоторых высших α, α, α, ω-тетрахлоралканов над хлористым цинком и получены $CCl_2{=}CH(CH_2)_9Cl$ и $CCl_2 = CH(CH_2)_{11}Cl$.

2. При дегидрохлорировании 1,1,1,3-тетрахлорпропана над хлористым цинком получается с высоким выходом 1,1,3-трихлорпропен-1. Этот же продукт можно выделить в чистом виде при дегидрохлорировании 1,1,1,3-тетрахлорпропана едкой щелочью, используя этилцеллозольв в качестве растворителя.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
14.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Успехи химии 25, 681 (1956).
2. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1953, 988.
3. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. И. Фирстов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1951, 505.
4. Англ. пат. 581901; Chem Abstrs. 1947, 2428; Англ. пат. 2410541, Chem bstrs. 1947, 981.
5. А. Н. Несмеянов и Л. И. Захаркин, Изв. АН СССР. Отд хим. н. 1955, 224.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

В. Н. КОСТ, Т. Т. СИДОРОВА, Р. Х. ФРЕЙДЛИНА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

СИНТЕЗ α-ХЛОРКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПРИСОЕДИНЕНИЕМ ХЛОРА К СОЕДИНЕНИЯМ, СОДЕРЖАЩИМ $CCl_2 = CH$-ГРУППУ В СРЕДЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Как было показано ранее[1, 2], присоединение хлора к непредельным соединениям типа $X(CH_2)_n\ CH = CCl_2$ в среде концентрированной серной кислоты приводит (после обработки водой) к образованию α-хлоркарбоновых кислот. Этим путем удалось синтезировать с хорошими выходами ряд разнообразных α-хлоркарбоновых кислот, α, ω-дихлоркарбоновых кислот, α, ω, ω, ω,-тетрахлоркарбоновых кислот и α-хлордикарбоновых кислот.

Этот метод, однако, имеет ряд ограничений, в частности, он не применим к соединениям, содержащим заместители, не инертные к действию сильных кислот, как, например, CN-, CO_2R-, C_6H_5-группы. В ряде таких случаев удовлетворительный выход α-хлоркарбоновых кислот удалось получить при проведении реакции в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии эквимолекулярного количества (считая на дихлорвинильное производное) ацетата ртути [3]. Недостатком этого варианта синтеза α-хлоркарбоновых кислот является трудность выделения и очистки получаемых хлоркислот, связанная с присутствием в реакционной массе больших количеств ртутных солей. Оказалось, что в среде безводной муравьиной кислоты удается осуществить синтез α-хлоркарбоновых кислот с хорошим выходом в отсутствие ртутных солей по схеме:

$$X\,(CH_2)_n\,CH = CCl_2 + Cl_2 \xrightarrow{HCOOH} [X\,(CH_2)_n\,CHClCCl_2OCOH] \xrightarrow{H_2O} X(CH_2)_n\,CHClCOOH.$$

При синтезе α, ω,-дихлоркарбоновых кислот (X = Cl) выходы, полученные в среде муравьиной кислоты, в ряде случаев превосходят выходы кислот, полученных хлорированием в среде серной кислоты, особенно это относится к хлорированию γ-замещенных дихлорпропенов. При хлорировании 1,1-дихлор-3-метоксипропена-1 в среде муравьиной кислоты получена α-хлор-β-метоксипропионовая кислота с выходом 60% от теорет.; проведение этой реакции в среде ледяной уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути дает значительно меньший выход кислоты, а проведение этой реакции в среде серной кислоты не приводит к получению указанной кислоты. Точно так же получение α-хлоргидрокоричной кислоты, исходя из 1,1-дихлор-3-фенилпропена-1, лучше проводить в среде муравьиной кислоты [4].

Таким образом, присоединение хлора к соединениям, содержащим $CCl_2 = CH$-группу в среде концентрированной серной кислоты, безводной муравьиной кислоты или ледяной уксусной кислоты, в последнем случае в присутствии ацетата ртути, дает возможность синтезировать самые разнообразные α-хлоркарбоновые кислоты, что открывает новые возможности синтеза α-замещенных карбоновых кислот, в том числе α-аминокарбоновых кислот [4, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение α, β-дихлорпропионовой кислоты из 1,1,3-трихлорпропена-1. а) В среде муравьиной кислоты. Через смесь 80 г трихлорпропена и 160 г безводной муравьиной кислоты при перемешивании при температуре 30° пропускался медленный ток хлора. При этом наблюдалось выделение хлористого водорода. Реакция была прекращена, когда выделение хлористого водорода замедлилось. Реакционная смесь обработана водой при нагревании и экстрагирована хлороформом. Кислые продукты из хлороформенного раствора извлечены концентрированным раствором соды. Содовая вытяжка подкислена, экстрагирована хлороформом и высушена над $CaCl_2$. После перегонки получено 42 г (52% от теорет. или 60% на вступивший в реакцию трихлорпропен) α, β-дихлорпропионовой кислоты с т. кип. 75° (1,5 *мм*). После перекристаллизации из петролейного эфира т. пл. 52—53°. Литературные данные [6]: т. пл. 50°. Было получено также 46,6 г нейтральных продуктов: из них 10 г исходного трихлорпропена и 36,6 г (31% от теорет.) 1,1,1,2,3-пентахлорпропана с т. кип. 110—111° (30 *мм*); n_D^{20} 1,5108; d_4^{20} 1,6121. Литературные данные [7]: т. кип. 64—65° (8 *мм*); n_D^{20} 1, 5105; d_4^{20} 1,6117.

б) В среде концентрированной серной кислоты. Реакция проводилась, как описано ранее [1]; при этом из 29 г трихлорпропена в 50 г серной кислоты после насыщения хлором и обычной обработки получено 19,2 г, 66%-теорет,, α, β-дихлорпропионовой кислоты с т. кип. 84° (2 *мм*); т. пл. 52°. Получено также 9 г нейтральных продуктов, из которых 1,5 г— исходный трихлорпропен и 7,5 г — 1, 1, 1, 2, 3-пентахлорпропан с т. кип. 105 — 106° (27 *мм*); n_D^{20} 1,5110; d_4^{20} 1,6119.

Полученние α-хлор-β-метоксипропионовой кислоты из 1,1-дихлор-3-метоксипропена-1. Опыт проводился, как с 1,1,3-трихлорпропеном в среде муравьиной кислоты. Из 27 г 1, 1-дихлор-3-метоксипропена-1 и 60 г безводной муравьиной кислоты получено 15,8 г — 60% от теорет. α-хлор-β-метоксипропионовой кислоты с т. кип. 115° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4555; d_4^{20} 1,3220; найдено *MR* 28,47; вычислено: *MR* 28,72. Литературные данные [3]: т. кип. 79° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4569; d_4^{20} 1,3216. Получено также 14 г нейтральных продуктов, из которых индивидуальных веществ выделено не было.

Получение α-хлор-β-формоксипропионовой кислоты из 1, 1-дихлор-3-формоксипропена-1. Исходный 1, 1-дихлор-3-формоксипропен-1 получен нагреванием 1, 1-дихлор-3-ацетоксипропена-1 с 10-кратным избытком безводной муравьиной кислоты; т. кип. 47° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4722; d_4^{20} 1,3637; найдено *MR* 31,84; вычислено *MR* 31,59. Найдено: С 30,99; 30,97; Н 2,65; 2,74%. $C_4H_4Cl_2O_2$. Вычислено: С 30,98; Н 2,60%.

Хлорирование проводилось так же, как в предыдущем опыте; при этом из 40 г 1, 1-дихлор-3-формоксипропена-1 и 80 г безводной муравьиной кислоты после отгонки муравьиной кислоты и перегонки в вакууме получено 29,6 г, 73% от теорет., α-хлор-β-формоксипропионовой кислоты с т. пл. 66 — 67° (из бензола). Найдено: С 31,68; 31,70; Н 3,34; 3,30%. $C_4H_5ClO_4$. Вычислено: С 31,49; Н 3,34%. Получено также 2 г исходного формоксидихлорпропена и 8,8 г, 16% от теорет., 1, 1, 1, 2-тетрахлор-3-формоксипропана с т. кип. 93 — 94° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4932; d_4^{20} 1,5622; найдено *MR* 42,04; вычислено *MR* 41,79. Найдено: С 21,18; 21,30; Н 1,88; 1,92%. $C_4H_4Cl_4O_2$. Вычислено: С 21,26; Н 1,78%.

Получение α-хлор-δ-формоксивалериановой кислоты из 1, 1-дихлор-5-формоксипентена-1. Исходный 1, 1-дихлор-5-формоксипентен-1 получен из 1, 1-дихлор-5-ацетоксипентена-1 и имеет т. кип. 65° (2,5 *мм*); n_D^{20}1,4731; d_4^{20} 1,2551; найдено *MR* 40,92; вычислено *MR* 40,83. Найдено: С 39,26; 39,37; Н 4,30; 4,40%. $C_6H_8Cl_2O_2$. Вычислено: С 39,37; Н 4,40%.

Хлорирование и обработка продуктов реакции проводились так же, как в предыдущем опыте. Из 34 *г* формоксидихлорпентена и 70 *г* безводной муравьиной кислоты получено 27,6 *г* (82% от теорет.) α-хлор-δ-формоксивалериановой кислоты с т. кип. 138° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4671; d_4^{20} 1,3148; найдено *MR* 38,12; вычислено *MR* 37,96. Найдено: C 39,69; 39,92; H 5,03; 5,18%. $C_6H_9ClO_4$. Вычислено: C 39,90; H 5,03%.

Кроме того, получено 1,4 *г* исходного дихлорформоксипентена и 4,3 *г* 1,1,1,2-тетрахлор-5-формоксипентана с т. кип. 101° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4973; d_4^{20} 1,4503; найдено *MR* 51,26; вычислено *MR* 51,03. Найдено: C 28,12; 28,15; H 3,20; 3,28%. $C_6H_8Cl_4O_2$. Вычислено: C 28,37; H 3,17%.

Получение α,δ-дихлорвалериановой кислоты из 1,1,5-трихлорпентена. Из 25 *г* 1,1,5-трихлорпентена-1 и 50 *г* безводной муравьиной кислоты получено 17 *г* α,δ-дихлорвалериановой кислоты (69% от теорет.) с т. кип. 107° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4815; d_4^{20} 1,3418. Литературные данные [1]: т. кип. 106—107° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4825; d_4^{20} 1,3421. Получено также 9 *г* нейтральных продуктов; из них 1,5 *г* исходного трихлорпентена и 7,5 *г* 1,1,1,2,5-пентахлорпентана с т. кип. 86—87° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,4794. Литературные данные [8]: т. кип. 121—122° (12 *мм*): n_D^{20} 1,5135; d_4^{20} 1,4807.

Получение α,ω-дихлорэнантовой кислоты из 1,1,7-трихлоргептена-1. Опыт и обработка продуктов реакции проводились аналогично предыдущим; при этом из 28 *г* 1,1,7-трихлоргептена-1 и 50 *г* безводной муравьиной кислоты получено 21 *г* (76% от теорет., 85% на продукт, вступивший в реакцию) α,ω-дихлорэнантовой кислоты с т. кип. 141° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4800; d_4^{20} 1,2437. Литературные данные [1]: т. кип. 128—130° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4804; d_4^{20} 1,2441.

Было получено также 6,5 *г* нейтральных продуктов; из них 3 *г* исходного трихлоргептена и 3,5 *г* 1,1,1,2,7-пентахлоргептана с т. кип. 102° (2,5 *мм*); n_D^{20} 1,5036; d_4^{20} 1,3715; найдено *MR* 58,78; вычислено *MR* 58,86. Найдено: C 30,75; 30,64; H 3,81; 4,06%. $C_7H_{11}Cl_5$. Вычислено: C 30,87; H 4,07%.

Получение α,ω-дихлорнонановой кислоты из 1,1,9-трихлорнонена-1. Опыт проводился аналогично предыдущим. Кислые продукты были отделены от нейтральных раствором едкого кали. Из 26 *г* 1,1,9-трихлорнонена-1 и 50 *г* безводной муравьиной кислоты получено 18 *г*, 71% от теоретич. (или 82% на продукт, вступивший в реакцию), α,ω-дихлорнонановой кислоты с т. кип. 142—143° (0,5 *мм*); n_D^{20} 1,4768; d_4^{20} 1,1694; найдено *MR* 54,86; вычислено *MR* 55,03. Найдено: C 47,44; 47,46; H 7,11; 6,99%. $C_9H_{16}Cl_2O_2$. Вычислено: C 47,59; H 7, 11%.

Хлорангидрид: т. кип. 130° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4785; d_4^{20} 1,1899; найдено *MR* 58,47; вычислено *MR* 58,74. Амид: т. пл. 62—63° (из воды). Найдено: N 6,31; 6,29%. $C_9H_{17}Cl_2NO$. Вычислено: N 6,19%. Кроме того, получено 6,2 *г* нейтральных продуктов, из которых 4 *г* исходного трихлорнонена и 2,2 *г* 1,1,1,2,9-пентахлорнонана с т. кип. 120—121° (1,5 *мм*); n_D^{20} 1,4980; d_4^{20} 1,2947; найдено *MR* 68,03; вычислено *MR* 68,09. Найдено: C 36,26; 36.07; H 5,03; 4,92%. $C_9H_{15}Cl_5$. Вычислено: C 35,97; H 5,03%.

ВЫВОДЫ

1. При взаимодействии хлора с соединениями, содержащими CCl_2-CH-группировку в среде безводной муравьиной кислоты, после обработки водой образуются α-хлоркарбоновые кислоты с хорошими выходами.

2. Этим путем, исходя из 1,1,3-трихлор-, 1,1-дихлор-3-метокси-, 1,1-дихлор-3-формоксипропена-1, 1,1,5-трихлор-, 1,1-дихлор-5-формоксипентена-1, 1,1,7-трихлоргептена-1 и 1,1,9-трихлорнонена-1 получены следующие α-хлоркарбоновые кислоты: α,β-дихлор-, α-хлор-β-метокси-, α-хлор-β-форм-

оксипропионовая, α,δ-дихлор-, α-хлор-δ-формоксивалериановая, α,ω-дихлорэнантовая и α,ω-дихлорнонановая кислоты.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 25.III. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост и Р. Х. Фрейдлина, Докл. АН СССР 103, 1029 (1955).
2. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1202.
3. А. Н. Несмеянов, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева и Р. Х. Фрейдлина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 152.
4. Р. Х. Фрейдлина, В. Н. Кост, Т. Т. Васильева и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 826.
5. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Р. Г. Петрова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 451.
6. А. А. Вериго и П. Г. Меликов, Ber. 10, 1499 (1877).
7 А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и В. И. Фирстов, Докл. АН СССР 78, 717 (1951).
8. А. Н. Несмеянов, Р. Х. Фрейдлина и Л. И. Захаркин, Успехи химии 25, 665 (1955); Quart rev. 10, 330 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

Б. А. АРБУЗОВ и А. Г. ХИСМАТУЛЛИНА

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ С ЛЕВОПИМАРОВОЙ КИСЛОТОЙ

Первичная смоляная кислота — левопимаровая (I)—, как известно, легко вступает в реакцию диенового синтеза. В литературе описаны реакции диенового синтеза левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом [1], *p*-хиноном [2] с β-[3] и α-[4] нафтохинонами и диметиловым эфиром ацетилендикарбоновой кислоты [5]. В большинстве случаев нет необходимости выделять для реакции левопимаровую кислоту, а можно пользоваться сырыми смоляными кислотами живицы.

Диеновый синтез левопимаровой кислоты с такими активными диенофилами, как акролеин, акрилонитрил, винилацетат и другие, в литературе не описан. Очевидно, причиной этого является трудность выделения продуктов диенового синтеза из реакционной смеси. В последнее время для разделения смоляных кислот и выделения их в чистом виде с успехом используются соли смоляных кислот с различными аминами. Нам казалось, что метод солей с аминами может быть применен и для выделения аддуктов различных диенофилов с левопимаровой кислотой. Опыты подтвердили эти предположения и позволили выделить продукты диенового синтеза левопимаровой кислоты с рядом диенофилов.

Нами были проведены реакции диенового синтеза левопимаровой кислоты с акролеином, акрилонитрилом, винилацетатом и метиловым эфиром акриловой кислоты. Для реакции были взяты сырые смоляные кислоты живицы Pinus Maritima, содержащие 40% левопимаровой кислоты. Реакции проводились при температуре 40—60° в сухом эфире в атмосфере углекислоты в запаянных трубках. Продукты реакции непосредственно в кристаллическом виде получить не удалось, и они выделялись через циклогексиламиновые или диацетонаминовые соли. Полученные продукты диенового синтеза представлены следующими формулами:

(I) + $CH_2{=}CH{-}R$ → (II) или (III)

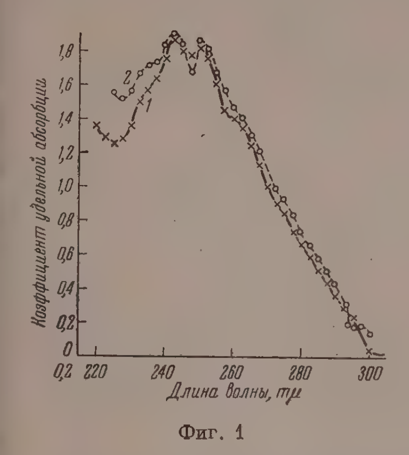
где R = CHO, CN, $OCOCH_3$ и $COOCH_3$.

Строение продуктов в смысле выбора формул (II) и (III) нами не доказывалось. При взаимодействии левопимаровой кислоты с акролеином был получен некристаллизующийся продукт, который был очищен через циклогексиламиновую соль (т. пл. 165—171°; $[\alpha]_D = -34°$ в спирте). Регенерированная из соли борной кислотой альдегидокислота [(II) или (III) R = CHO] имела т. пл. 50—62°; $[\alpha]_D = +37{,}5°$ (спирт); давала семикарбазон с т. пл. 216—218° и $[\alpha]_D = -8{,}7°$ (спирт).

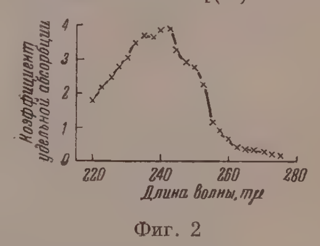
Продукт взаимодействия акрилонитрила с левопимаровой кислотой также не кристаллизовался; он был выделен через циклогексиламиновую соль [т. пл. 178—183°; $[\alpha]_D = +12°$ (спирт)]. Выделенная борной кисло-

той кислота [(II) или (III) R = CN] не имела резкой точки плавления (80—90°), и имела вращение плоскости поляризации $[\alpha]_D = -12{,}5°$ (спирт). При омылении продукта соляной кислотой и обработке продукта омыления циклогексиламином была получена соль с т. пл. 198—200°; $[\alpha]_D = -19°$ (спирт). Выделенный из соли борной кислотой продукт оказался амидом [(II) или (III) $R = CONH_2$]. Амид имел т. пл. 144—148° и $[\alpha]_D = -27°$ (спирт). Сырой продукт диенового синтеза левопимаровой кислоты с винилацетатом [(II) или (III). $R = OCOCH_3$] также не имел определенной точки плавления (67—83°; $[\alpha]_D = -21°$); его циклогексиламиновая соль имела т. пл. 188—192° и $[\alpha]_D = -61°$ (спирт).

При омылении аддукта была получена оксикислота [(II) или (III)



Фиг. 1



Фиг. 2

Фиг. 1. Ультрафиолетовый спектр поглощения

1 — аддукта взаимодействия левопимаровой кислоты с метиловым эфиром акриловой кислоты; *2* — омыленного аддукта взаимодействия левопимаровой кислоты с метиловым эфиром акриловой кислоты

Фиг. 2. Ультрафиолетовый спектр поглощения диацетоналиновой соли аддукта взаимодействия левопимаровой кислоты с ацетилакрилатом.

R = OH], которая переводилась в циклогексиламиноую соль [т. пл. 196—200° $[\alpha]_D = -8{,}5°$ (спирт)]. При регенерации борной кислотой была получена свободная оксикислота с т. пл. 144—146° и $[\alpha]_D = -7°$ (спирт). Продукт взаимодействия метилового эфира акриловой кислоты с левопимаровой кислотой ($R = COOCH_3$) был получен в кристаллическом виде (т. пл. 134—138°, $[\alpha]_D = -21°$); его циклогексиламиновая соль имела т. пл. 122—124°; $[\alpha]_D = -27°$ (спирт). При омылении аддукта левопимаровой кислоты и метилакрилата была получена двуосновная кислота ($R = COOH$) с т. пл. 120—122°; $[\alpha[_D = -70$ (спирт), циклогексиламиновая соль, т. пл. 184—186°; $[\alpha]_D = -3°$.

Для аддукта взаимодействия левопимаровой кислоты с метиловым эфиром акриловой кислоты, а также для его диацетонаминовой соли и продукта омыления сняты ультрафиолетовые спектры поглощения (фиг. 1,2). Большинство описанных в настоящей статье продуктов диенового синтеза не обладало резкой точкой плавления, но давало хорошие данные анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для реакции диенового синтеза были взяты сырые смоляные кислоты живицы Pinus Maritima, отсосанные от жидкой части живицы, с т. пл. 120—133°; $[\alpha]_D = -89°$ (спирт), кислотное число 126, и содержали 40% левопимаровой кислоты. Определение левопимаровой кислоты производилось по Гаррису [6].

Реакция диенового синтеза с акрилонитрилом. Раствор 10 *г* смоляных кислот в 35 *мл* сухого эфира смешивался с 2 *г* нитрила акриловой кислоты, заправленного кристалликом гидрохинона, и запаивался в стеклянную

трубку в атмосфере угольного ангидрида. Трубка нагревалась при 50—60° 40 час. После удаления эфира осталась смола желтоватого цвета, при стоянии затвердевающая в стекловидную прозрачную массу с т. пл. 75—100°. Масса была растворена в ацетоне и обработана циклогексиламином. Выпала циклогексиламиновая соль (8,4 г) с т. пл. 160—183°. После ряда перекристаллизаций из ацетона получена соль с т. пл. 178—183° и $[\alpha]_D = +12°$ (спирт). Найдено: С 76,7; Н 10,17%. $C_{28}H_{44}O_2N_2$. Вычислено: С 76,3; Н 10,00%. Циклогексиламиновая соль суспендировалась в эфире и взбалтывалась с насыщенным раствором борной кислоты. Эфирная вытяжка после сушки сульфатом натрия дала свободную нитрилокислоту в виде твердой массы с т. пл. 80—90° и $[\alpha]_D = -12,5°$ (спирт). Найдено: С 77,6; Н 9,3%. $C_{23}H_{33}O_2N$. Вычислено: С 77,7; Н 9,3%.

Омыление аддукта производилось нагреванием спиртового раствора аддукта (5 г) с соляной кислотой при 140° в течение 30 час. в запаянной трубке. После отгонки спирта и воды была получена коричневая масса, которая растворялась в ацетоне и обрабатывалась циклогексиламином (2 г). Выпало 4 г соли в виде крупинок с т. пл. 195—200°. После ряда перекристаллизаций из ацетона т. пл. 198—200°; $[\alpha]_D = -12$ (спирт). Найдено: С 73,65; Н 10,00%. $C_{29}H_{49}O_3N_2$. Вычислено: С 73,7; Н 10,03%.

Кислота после регенерации из соли имела т. пл. 144—154°; после трех перекристаллизаций из спирта при выделении водой имела т. пл. 144—148°; $[\alpha]_D = -27°$ (спирт). Кислотное число 110. $C_{23}H_{36}O_3N$. Вычислено кислотное число 109. Найдено: С 74,04; Н 9,6%. $C_{23}H_{36}O_3N$. Вычислено: С 73,9; Н 9,6%.

Диеновый синтез левопимаровой кислоты с акролеином. Реакция и разработка продукта реакции производились так же, как и в случае акрилонитрила. Взято в реакцию 10 г смоляных кислот и 2 г акролеина (следы гидрохинона). Продукт реакции — твердая смола с т. пл. 40—60°. При обработке в ацетоновом растворе циклогексиламином была получена аморфная соль белого цвета (8 г) с т. пл. 146—161°. После двух перекристаллизаций из ацетона т. пл. 165—171°; $[\alpha]_D = -34°$ (спирт). Найдено: С 76,2; Н 10,3%. $C_{29}H_{48}O_3$. Вычислено: С 76,0; Н 10,2%. Альдегидокислота, выделенная из соли борной кислотой, имела т. пл. 50—62°; $[\alpha]_D =$ г 37,5° (спирт). Найдено: С 77,6; Н 9,7 %. $C_{23}H_{35}O_3$. Вычислено: С 77, 7; Н 9,6%.

П о л у ч е н и е с е м и к а р б а з о н а. 1,8 г аддукта растворялись в спирте и смешивались с насыщенным раствором 0,7 г солянокислого семикарбазида и 0,65 г уксуснокислого калия. Через несколько дней была прибавлена вода до появления мути. Выпало 1,3 г осадка. После перекристаллизации из ацетона получено 0,7 г вещества с т. пл. 216—218° и $[\alpha]_D = -8,7$ (спирт). Найдено: С 69,3; Н 8,95%. $C_{24}H_{38}O_3N_3$. Вычислено: С 69,37; Н 8,9%.

Диеновый синтез левопимаровой кислоты с винилацетатом. Реакция производилась, как и в предыдущих опытах. Из 10 г смоляных кислот и 2 г винилацетата было получено 6 г циклогексиламиновой соли с т. пл. 182—186° и $[\alpha]_D = -61°$ (спирт). После трех перекристаллизаций из спирта получена соль с т. пл. 188—192° и $[\alpha]_D = -62,52$ (спирт). Найдено: С 73,96; Н 9,8%. $C_{30}O_{50}O_4N$. Вычислено: С 73,9; Н 10,00%. Кислота, регенерированная из циклогексиламинной соли, не имела резкой т. пл. (67—83°), имела $[\alpha]_D = -26°$ и кислотное число 103 (вычислено 103). Найдено: С 73,8; Н 9,18%. $C_{24}H_{37}O_4$. Вычислено: С 73,9; Н 9,28%.

Аддукт 1 г омыливался в спиртовом растворе едкого кали (0,6 г) в течение 16 час. на водяной бане. После подкисления разбавленной соляной кислотой и экстрагирования эфиром была получена коричневая смола, которая была растворена в ацетоне и превращена в циклогексиламинную соль. Соль имела т. пл. 184—187°. После перекристаллизаций из спирта т. пл. 196—200°; $[\alpha]_D = -8,5$ (спирт). Найдено: С 75,6; Н 10,9% $C_{28}H_{48}O_3N$. Вычислено: С 75,6; Н 10,78%.

Кислота, регенерированная из соли борной кислотой, имела т. пл. 144—146° с разложением и $[\alpha]_D = -7°$ (спирт). Найдено: С 76,3; Н 10,3%. $C_{22}H_{35}O_3$. Вычислено С 76,1; Н 10,1%.

Диеновый синтез левопимаровой кислоты с метиловым эфиром акриловой кислоты. Свежеперегнанный метиловый эфир акриловой кислоты (1,2 *г*) и эфирный раствор 10 *г* смоляных кислот запаивались со следами гидрохинона в трубку. Трубка нагревалась на водной бане при 50—60° 50 час. После удаления эфира и непрореагировавшего метилакрилата в вакууме остаток закристаллизовался (т. пл. 80—120°). После многократных перекристаллизаций из спирта с водой получено 1,7 *г* мелкокристаллического продукта с т. пл. 134—138°. Смешанная проба с исходными смоляными кислотами плавилась при 110—123°. Найдено: С 74,3; Н 9,3%. $C_{24}H_{36}O_4$. Вычислено: С 74,22; Н 9,27%. Циклогексиламинная соль имела т. пл. 178—180°; $[\alpha]_D = -19°$ (спирт). Диацетонаминная соль после перекристаллизации из ацетона имела т. пл. 122—124° и $[\alpha]_D = -27°$ (спирт).

В другом опыте при получении диацетонаминной соли из первых фракций была выделена диацетонаминная соль абиэтиновой кислоты с т. пл. 156—160°.

Анализ циклогексиламинной соли: найдено: С 74,2; Н 10,1%. $C_{30}H_{49}O_4N$. Вычислено: С 73,9; Н 10,0%. Анализ диацетонаминной соли: найдено: С 71,3; Н 9,8%. $C_{30}H_{49}O_5N$. Вычислено: С 71,5; Н 9,74%.

Омыление аддукта производилось спиртовым раствором едкого кали в течение 3 час. Из 0,5 *г* аддукта было получено 0,3 *г* кислоты с т. пл. 120—122° и $[\alpha]_D = -7°$ (спирт). Найдено С 74,0; Н 8,9%. $C_{23}H_{34}O_4$. Вычислено: С 73,79; Н 9,09%.

Циклогексиламинная соль, полученная из кислоты с т. пл. 120—122°, имела т. пл. 184—186° и $[\alpha]_D = -3°$ (спирт.). Найдено: С 73,3; Н 10,2%. $C_{35}H_{60}O_4N_2$. Вычислено: 73,4; Н 10,48%.

ВЫВОДЫ

1. Проведены реакции диенового синтеза левопимаровой кислоты с акролеином, нитрилом акриловой кислоты, винилацетатом, метиловым эфиром акриловой кислоты и выделены соответствующие аддукты.

Казанский государственный университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило 24.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Ruzicka, P. J. Ankersmit, B. Frank, Helv. chim. acta 15, 1289 (1932); Б. А. Арбузов, Ж. общ. химии 2, 806 (1932); 69, 2202 (1936); L. Ruzicka, R. G. R. Bacon, R. Lukes, J. D. Rose, Helv. chim. acta 21, 583 (1938).
2. L. Ruzicka, S. Kaufmann, Helv. chim. acta 24, 1425 (1941); H. Wienhaus, W. Sandermann, Ber. 69, 2204 (1936); С. С. Малевская, Ж. общ. химии 13, 1055 (1940); Landermann, Ber. 74, 154 (1941).
3. Б. А. Арбузов, Ж. общ. химии 12, 343 (1942); Б. А. Арбузов, Докл. АН СССР 30, 718 (1941).
4. Б. А. Арбузов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1940, 95.
5. W. Sandermann, Höhn, Ber. 76, 1257 (1943).
6. G. C. Harris, J. Amer. Chem. Soc., 11, 3671 (1948).
7. Е. В. Рогинская, Ж. прикл. химии 20, 564 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

Б. А. АРБУЗОВ и А. И. КОНОВАЛОВ

ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ

СООБЩЕНИЕ 1. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Некоторые особенности реакции диенового синтеза (стерическая направленность реакции, появление в некоторых случаях преходящей окраски и др.) послужили основанием к предположению, что реакция протекает через стадию образования промежуточного соединения молекулярного типа [1]. Было найдено [2], что ряд соединений, вступающих в реакции диенового синтеза в качестве диенофилов (малеиновый ангидрид, хлормалеиновый ангидрид, бензохинон), образуют молекулярные комплексы состава 1 : 1 с ароматическими соединениями, такими как бензол, характеризующиеся поглощением в ультрафиолетовой части спектра. Эндрьюс и Кифер придают образующимся комплексам структуру типа:

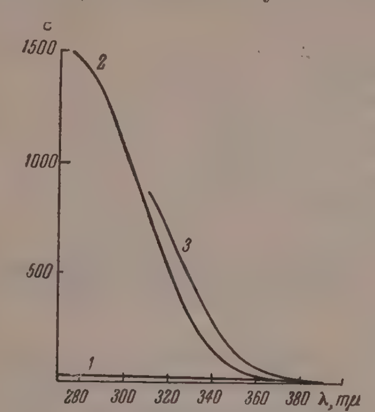
Дальнейшего превращения в аддукт по диеновому синтезу в этом случае не происходит.

Следует указать, что углеводороды нафталинового ряда могут вступать в реакцию диенового синтеза [3].

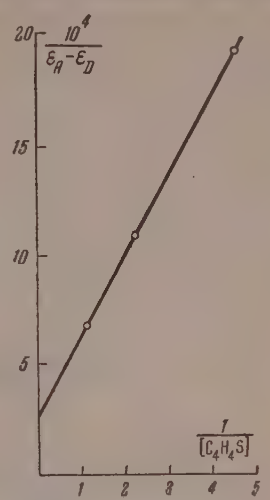
В связи с этим представляют интерес некоторые выводы, сделанные Малликеном в теоретической работе по молекулярным соединениям [4]. Согласно данной в работе классификации веществ, склонных к образованию молекулярных комплексов, соединения, обычно выступающие в реакции диенового синтеза, как диен и диенофил, должны обладать способностью образовывать молекулярные комплексы. Спектры поглощения молекулярных соединений обусловлены межмолекулярным переносом заряда и должны находиться в видимой или ультрафиолетовой области спектра. Молекулярные соединения, образующиеся в результате обратимой реакции, могут переходить в необратимое соединение. Если такое превращение протекает быстро, то возможно, что поглощение, характеризующее молекулярный комплекс, будет отсутствовать. Таким образом есть основания предполагать, что в ходе реакции диенового синтеза при наличии промежуточных молекулярных соединений возможно возникновение характерного для них поглощения. В настоящей работе мы предприняли попытку обнаружить образование таких соединений спектрофотометрическим методом.

Мы изучали спектры одного из реагентов в растворе другого. Чаще всего раствор диенофила в хлороформе растворялся в диене. Концентрация растворов подбиралась так, чтобы работать при оптимальных значениях оптической плотности с кюветой 1 *см*. Величины концентрации

в каждом случае даны в надписях к спектрам. Для сравнения снимался спектр исследуемого вещества в хлороформе. Для кривых поглощения тех опытов, в ходе которых происходило изменение оптической плотности, связанное с изменением концентрации, по оси ординат отложены единицы оптической плотности. Спектры индивидуальных веществ в таких случаях также



Фиг. 1. Ультрафиолетовые спектры поглощения малеинового ангидрида в хлороформе (*1*), в тиофене (*2*) и в селенофене (*3*)



Фиг. 2. Определение состава комплекса тиофен—малеиновый ангидрид

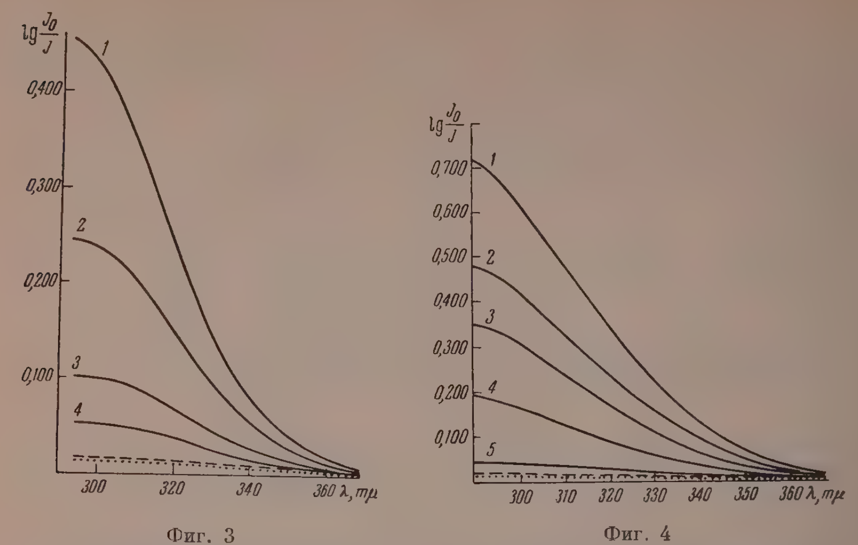
даны в значениях оптической плотности, соответственно концентрации исследуемого раствора.

Спектры снимались на спектрофотометре СФ-4. Все применявшиеся вещества очищались перегонкой или перекристаллизацией. Исследовались только свежеприготовленные растворы. Продукты диенового синтеза, употреблявшиеся в работе, были получены по описанным в литературе методам: аддукты малеинового ангидрида с фураном [5], пипериленом [6], изопреном [6], циклопентадиеном [7], аддукт акрилонитрила с изопреном [8].

Мы исследовали растворы малеинового ангидрида в фуране, тиофене, селенофене. Эти соединения интересны своим различным поведением в реакции диенового синтеза. Фуран легко вступает в реакцию с малеиновым ангидридом, тиофен не вступает, а селенофен реагирует с малеиновым ангидридом при 150°, соединяясь с двумя молекулами ангидрида, причем селен выделяется в элементарном виде [9].

Спектры растворов малеинового ангидрида в тиофене и селенофене приведены на фиг. 1. Применив описанный в работе [2] метод, мы нашли, что поглощение, возникающее в растворе тиофена, соответствует комплексу 1 : 1 (фиг. 2). При комнатной температуре с течением времени изменений в спектрах не было обнаружено. Как видно из спектров поглощения, тиофен и селенофен при комнатной температуре образуют с малеиновым ангидридом комплекс, аналогичный комплексу с бензолом [2].

С целью обнаружить дальнейшую реакцию перехода комплекса малеинового ангидрида с селенофеном в аддукт мы нагревали раствор 0,001 *м* малеинового ангидрида в селенофене по 3 часа при 50, 100, 150 и 180°, поскольку известно, что селенофен при 150° вступает в реакцию диенового синтеза [9], сопровождающуюся выделением селена. Изменений в спектре не было. При нагревании с соотношением реагентов 1 : 1 при 120° в течение 6 час. с последующим разбавлением



Фиг. 3

Фиг. 4

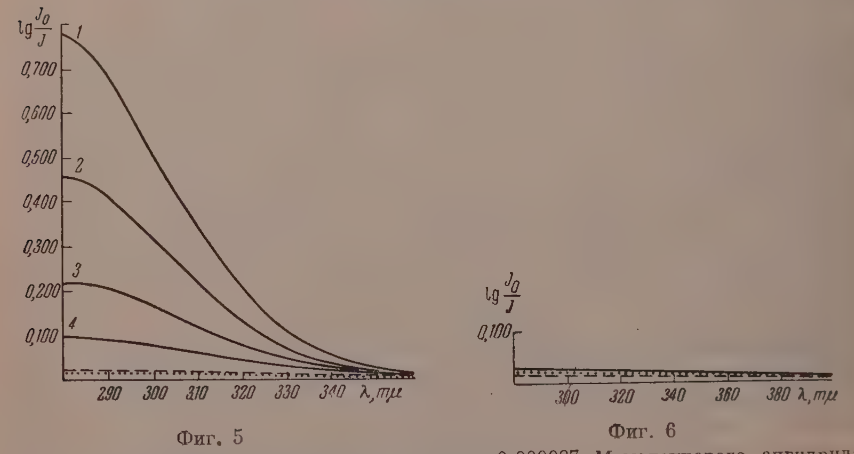
Фиг. 3. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,00107 *M* малеинового ангидрида в растворе фурана с хлороформом (9 : 1 по объему) при комнатной температуре:

1 — через 20 мин. после смешения; *2* — через 60 мин.; *3* — через 120 мин.; *4* — через 250 мин.; — — спектр малеинового ангидрида в хлороформе; ... спектр аддукта малеинового ангидрида с фураном в хлороформе

Фиг. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000987 *M* малеинового ангидрида в растворе пиперилена с хлороформом (9 : 1 по объему) при комнатной температуре:

1 — через 6 мин. после смешения; *2* — через 18 мин.; *3* — через 30 мин.; *4* — через 50 мин.; *5* — через 90 мин.

——спектр малеинового ангидрида в хлороформе; ...спектр аддукта малеинового ангидрида с пипериленом в хлороформе



Фиг. 5

Фиг. 6

Фиг. 5. Ультрафиолетовые спектры поглощения 0,000987 *M* малеинового ангидрида в растворе изопрена с хлороформом (9 : 1 по объему) при комнатной температуре:

1 — через 6 мин. после смешения; *2* — через 24 мин.; *3* — через 50 мин.; *4* — через 90 мин.;

——спектр малеинового ангидрида; ... спектр аддукта малеинового ангидрида с изопреном в хлороформе

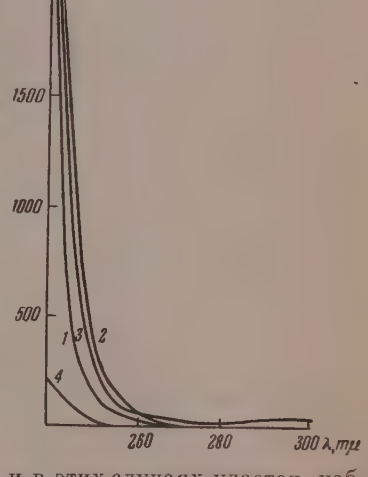
Фиг. 6. Ультрафиолетовый спектр поглощения 0,000987 *M* малеинового ангидрида в растворе циклопентадиена с хлороформом (9 : 1 по объему)

— — —спектр малеинового ангидрида;.... спектр аддукта малеинового ангидрида с циклопентадиеном в хлороформе

селенофеном для спектрофотометрических измерений изменений в спектре также не было. При нагревании в течение 12 час. при 120° выделялся селен. Вероятно, селен отщепляется сразу же в момент перехода комплекса в аддукт.

В спектре раствора малеинового ингидрида в фуране возникает поглощение в той же области, где поглощают известные комплексы малеинового ангидрида; однако интенсивность его падает со временем (фиг. 3). Аддукт малеинового ангидрида и фурана, так же как и малеиновый ангидрид, в этой области спектра обладают лишь незначительным поглощением. Следовательно, первоначально образующееся молекулярное соединение в этом случае претерпевает дальнейшие изменения и переходит в аддукт. Таким образом, все три гетероциклических соединения, подобно бензолу, дают комплексы с малеиновым ангидридом. В случае фурана комплекс легко переходит в аддукт; в случае селенофена остается неизмененным до температуры 120—150°, когда происходит выделение селена и образуется аддукт с двумя молекулами малеинового ангидрида.

С целью обнаружить образование промежуточных комплексов в других реакциях диенового синтеза мы исследовали спектры растворов малеинового ангидрида в пиперилене (смесь изомеров), изопрене и циклопентадиене. Судя по спектрам поглощения, поведение малеинового ангидрида в пиперилене (фиг. 4) и изопрене (фиг. 5) аналогично поведению в фуране. Интенсивность вновь возникающего поглощения падает со временем, и спектр в целом приближается к спектру аддукта, т. е. и в этих случаях удается наблюдать образование промежуточных соединений, переходящих в аддукт. В растворе малеинового ангидрида в циклопентадиене при комнатной температуре поглощения, соответствующего комплексу, обнаружено не было. Но это не вызывает удивления, так как реакция малеинового ангидрида с циклопентадиеном протекает очень энергично [7], и ко времени измерения (через 3 мин.) реакция образования аддукта, очевидно, уже завершилась (фиг. 6).



Фиг. 7. Ультрафиолетовые спектры поглощения изопрена в хлороформе (*1*), в акрилонитриле (*2*), в акрилонитриле после нагревания раствора в течение 7 час. при 100° (*3*). Спектр аддукта изопрена с акрилонитрилом в хлороформе (*4*)

Нами была предпринята попытка исследовать реакции, где в качестве диенофила используется акрилонитрил. В спектре раствора акрилонитрила в изопрене не было обнаружено никакого поглощения в области прозрачности растворителя (изопрена). Спектр изопрена в акрилонитриле мало отличается от спектра изопрена в хлороформе. Изменений не было обнаружено и после нагревания раствора 0,001 *M* изопрена в акрилонитриле при 100° в течение 7 час. (фиг. 7). Реакция акрилонитрила протекает при 135° [8], к тому же спектр аддукта отличается от спектра изопрена, и считать, что комплекс уже перешел в аддукт, нет оснований. Поэтому либо комплекс поглощает в области с длинами волн менее 240 mμ, либо вовсе не возникает при условиях наших опытов.

ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом показано, что в растворах малеинового ангидрида в тиофене и в селенофене образуются молекулярные соединения состава 1 : 1.

2. В растворах малеинового ангидрида в фуране, пиперилене и изопрене также возникают подобные промежуточные соединения, которые при комнатной температуре затем переходят в аддукт. Промежуточного соединения в растворе малеинового ангидрида в циклопентадиене вследствие энергичной реакции обнаружить не удалось.

3. В растворе изопрена в акрилонитриле поглощения, которое характеризовало бы комплекс, обнаружено не было.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило
14.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Клетцель, Органические реакции, сб. 4, 7, ИЛ, М., 1951.
2. M. J. Andrews, R. M. Keefer, J. Amer. Chem. Soc. 75, 3776 (1953); W. G. Barb, Trans. Faraday Soc. 49, 143 (1953).
3. M. Kloetzel, H. Herzog, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1991 (1950).
4. R. S. Mulliken, J. Phys. Chem. 56 801 (1952).
5. O. Diels, K. Alder, E. Naujoks, Ber. 62, 554 (1929).
6. O. Diels, K. Alder, W. Lübbert, E. Naujoks, F. Querberitz, K. Röhl, H. Segeberg, Liebigs Ann. Chem. 470, 62 (1929).
7. O. Diels, K. Alder, Liebigs Ann. Chem. 460, 98 (1928).
8. А. А. Петров и А. Ф. Сапожникова, Ж. общ. химии 18, 424 (1948).
9. Б. А. Арбузов и Е. Г. Катаев, Докл. АН СССР 65, 493 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

М. И. КАБАЧНИК, В. А. ГИЛЯРОВ и Е. Н. ЦВЕТКОВ

ОБ ИМИДАХ КИСЛОТ ФОСФОРА

ИНФАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИМИДОФОСФАТОВ И ИМИДОФОСФИНАТОВ

В связи с исследованием таутомерии диалкиланилидофосфитов [1],

$$(RO)_2P-NHC_6H_5 \rightleftarrows (RO)_2P(H)=NC_6H_5$$

диалкилфосфорил-N-фенилтриазенов $(RO)_2P(O)N=N-NHC_6H_5$ [2] и других фосфорорганических соединений, у которых одна из таутомерных форм включает группировку $>P=N-$, представляло интерес изучить инфракрасные спектры поглощения модельных веществ, содержащих ту же группировку атомов, но не таутомерных, и найти такие частоты колебаний, в которых основное участие принимает группа $>P=N-$.

Располагая рядом соединений, содержащих группировку $>P=N-$, и общим методом синтеза веществ этого типа, мы изучили их инфракрасные спектры поглощения. Были исследованы спектры триалкил-N-фенилимидофосфатов (А)

А. $(RO)_3P=NC_6H_5$; (I) $R=C_2H_5$; (II) $R=C_3H_7$; (III) $R=i\text{-}C_3H_7$; (IV) $R=C_4H_9$,

полученных нами ранее реакцией триалкилфосфитов с фенилазидом [3,4]

$$(RO)_3P + C_6H_5N_3 \rightarrow (RO)_3P=NC_6H_5 + N_2$$

и диалкил-N-фенилимидоалкил-(и — арил-) фосфинатов (Б)

Б. $R(R'O)_2P=NC_6H_5$ (V) $R=CH_3$; $R'=i\text{-}C_3H_7$
(VI) $R=CH_3$; $R'=C_4H_9$
(VII) $R=C_2H_5$; $R'=C_3H_7$

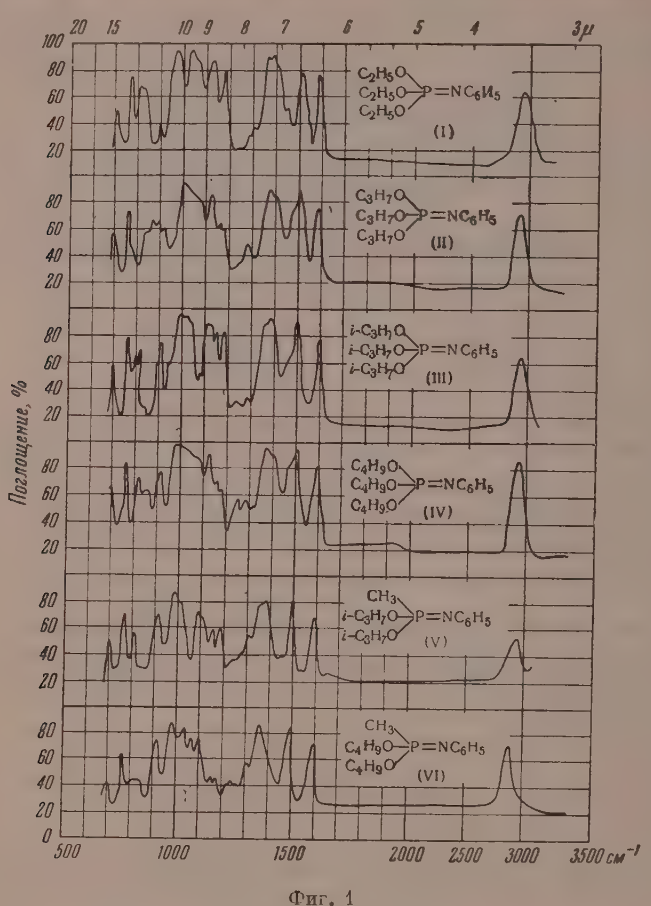
(VIII) $R=C_2H_5$; $R'=C_4H_9$; (IX) $R=C_3H_7$; $R'=C_4H_9$; (X) $R=C_4H_9$; $R'=C_4H_9$;

(XI) $R=C_6H_5$; $R'=C_2H_5$; (XII) $R=C_6H_5$; $R'=C_3H_7$,

первые представители которых были получены нами ранее [1], а большая часть синтезирована специально для этого исследования, исходя из диалкилалкил-(и — арил-) фосфинитов [5] и фенилазида:

$$RP(OR')_2 + C_6H_5N_3 \rightarrow R(R'O)_2P=NC_6H_5 + N_2.$$

В инфракрасных спектрах этих соединений (фиг. 1, 2) имеется интенсивное поглощение в области 1350—1385 $см^{-1}$, которое можно связать с наличием в молекулах группы $\rangle P = N -$. Это заключение подтверждается тем, что в спектрах изомерно построенных диэтил-N-метил-



Фиг. 1

и диэтил-N-этиланилидофосфатов (XVI) и (XVII), а также в спектре бутиланилидобутилфосфината (XVIII) (фиг. 3) поглощение в этой области значительно ослаблено, и имеется интенсивное поглощение в области 1260—1270 $см^{-1}$ (XVI) и (XVII) и 1210 $см^{-1}$ (XVIII), характерное для веществ с $P = O$-связью.

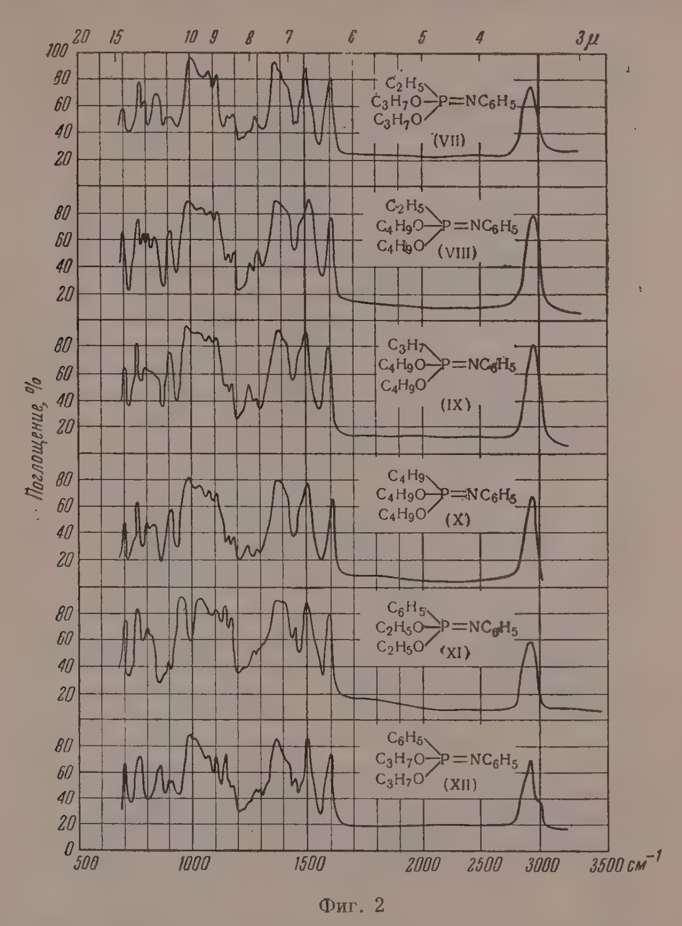
Для выяснения вопроса о роли фенильной группы при азоте N-фенилимидофосфатов и N-фенилимидофосфинатов были изучены ИК-спектры триэтил-N-ацетилимидофосфата (XIII) и триалкил-N-метилимидофосфатов (B)

$$\text{B.}\quad (RO)_3P = NCH_3 \qquad \text{(XIX) } R = C_2H_5;\ \text{(XX) } R = C_3H_7;\ \text{(XXI) } R = C_4H_9,$$

полученных реакцией метилазида с триалкилфосфитами:

$$(RO)_3P + CH_3N_3 \rightarrow (RO)_3P = NCH_3 + N_2.$$

В ИК-спектре триэтил-N-ацетилимидофосфата (XIII) * наблюдается интенсивное поглощение (дублет) при 1350 и 1385 $см^{-1}$. В спектре триэтил-N-метилимидофосфата (XIX), приведенном на фиг. 4, также имеется интенсивная полоса поглощения при 1325 $см^{-1}$. При стоянии на воздухе интенсивность этого поглощения постепенно убывает (пунктирная кривая),



Фиг. 2

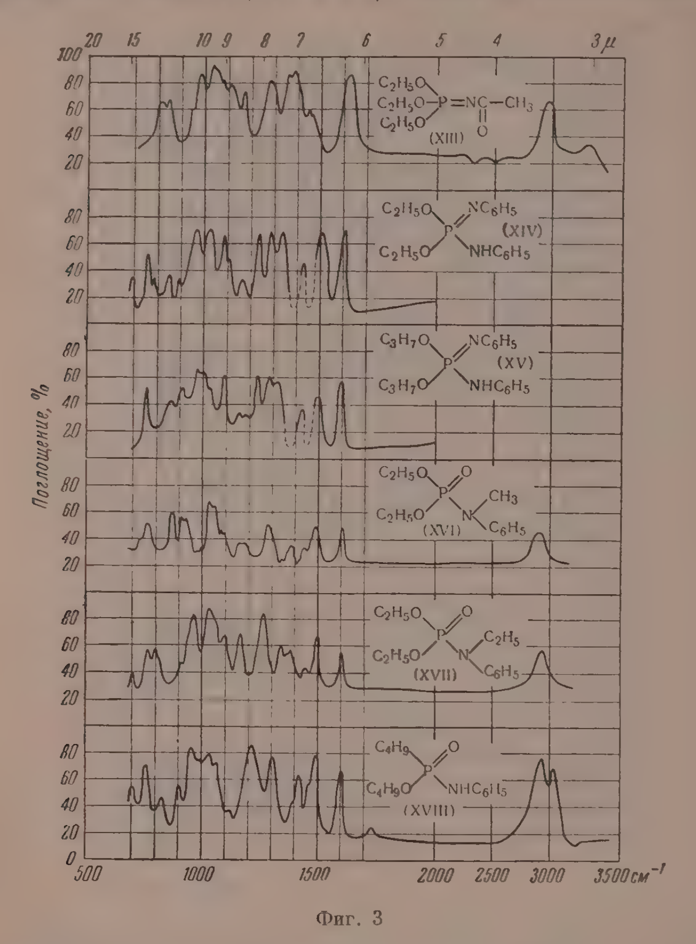
и растет интенсивность полосы при 1250 $см^{-1}$, характерной для P = O связи, что свидетельствует о легком гидролизе этого вещества (ср. [3]).

Рассмотренные инфракрасные спектры поглощения имидофосфатов и имидофосфинатов позволяют связать поглощение в области 1325—1385 $см^{-1}$ с наличием в их молекулах группировки $>P=N-$. В литературе опубликованы инфракрасные спектры небольшого числа соединений с группой $>P=N-$, которая входит в состав цикла. В спектрах тримера фосфонилхлорида, тетрамера фосфонитрилхлорида [6], в эфирах [7] и солях [8, 9] три- и тетрафосфонитриловых кислот интенсивное поглощение в области 1400—1100 $см^{-1}$ отнесено к группе $>P=N-$.

* Препарат был любезно предоставлен нам И. Ф. Луценко, синтезировавшим его из триэтилфосфита и ацетазида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Инфракрасные спектры сняты на двухлучевом спектрометре с системой фазового фотометрирования Дианова — Клокова, построенного на базе ИК-спектрометра ВИКС-М3-№ 11 с призмой из хлористого натрия. Кристаллические вещества (XIV и XV) снимались в вазелиновом масле **.



Фиг. 3

Триалкил-N-фенилимидофосфаты получались, как описано нами ранее [3].

Дибутил-N-фенилимидобутилфосфинат (X) получен постепенным добавлением 4,6 *г* (0,038 *M*) фенилазида к раствору 9,1 *г* (0,038 *M*) дибутилбутилфосфинита в 15 *мл* сухого эфира при охлаждении льдом. Сразу же после прибавления первой капли фенилазида отмечено выделение азота; после двухчасового стояния при комнатной температуре эфир отгонялся, а остаток дважды перегонялся в вакууме. Другие диалкил-N-фенилимидоалкил-(и — арил-) фосфинаты синтезированы аналогично. Выходы, константы и данные анализа их приведены в табл. 1.

** Инфракрасные спектры сняты В. Н. Сморчковым и И. Я. Качкуровой в Оптической лаборатории ИНЭОС АН СССР, руководимой И. В. Обреимовым.

Таблица 1

Формула	Выход в %	Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено*	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % P	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % P
$(C_4H_9O)_2P(=NC_6H_5)CH_3$	66,7	107,5—108 (0,5)	1,5050	1,0066	83,49	83,40	63,32 63,28	9,17 9,20	10,87 11,15	63,58	9,21	10,90
$(C_3H_7O)_2P(=NC_6H_5)C_2H_5$	53,0	102 (1)	1,5088	1,0185	78,93	78,79	62,42 62,48	9,02 9,01	10,60 10,83	62,44	8,98	11,47
$(C_4H_9O)_2P(=NC_6H_5)C_2H_5$	66,3	117—118 (1)	1,5045	0,9965	87,81	88,02	64,49 64,52	9,62 9,40	10,49 10,48	64,63	9,49	10,42
$(C_4H_9O)_2P(=NC_6H_5)C_3H_7$	61,5	123—124 (1)	1,5010	0,9907	92,60	92,64	65,68 65,76	9,78 9,72	9,90 9,70	65,56	9,71	9,94
$(C_4H_9O)_2P(=NC_6H_5)C_4H_9$	71,5	131—132 (1,5)	1,4990	0,9809	97,41	97,26	66,46 66,41	9,95 9,90	9,14 9,15	66,41	9,90	9,50
$(C_4H_9O)_2P(=NC_6H_5)C_5H_9$ цикло **	85,0	148 (0,5)	1,5090	1,0150	99,27	99,68	67,65 67,63	9,46 9,69	9,14 9,15	67,63	9,57	9,18
$(C_2H_5O)_2P(=NC_6H_5)C_6H_5$	54	125 (1)	1,5708	1,1083	85,74	84,42	66,75 66,77	7,14 7,11	10,48 10,64	66,42	6,96	10,68
$(C_3H_7O)_2P(=NC_6H_5)C_6H_5$	72,0	127—129 (1)	1,5573	1,0770	94,90	93,65	67,91 67,70	7,54 7,77	9,65 9,63	68,17	7,62	9,73

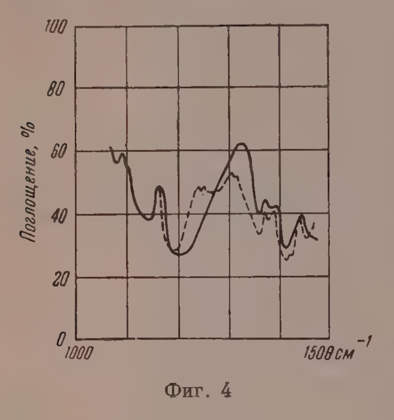
* Атомная рефракция азота принималась равной 5,78 [3].

** Исходный дибутилциклопентилфосфинит синтезирован по ранее описанному методу [5]; выход 87,2%; т. кип. 77—78°, при 1 *мм*; n_D^{20} 1,4595; d_4^{20} 0,9284. Найдено: С 63,17; 63,35; Н 11,21; 11,40; Р 12,39; 12,55%; *MR* 72,57. $C_{13}H_{27}O_2P$. Вычислено: С 63,40; Н 11,05; Р 12,58%; *MR* 72,16.

Бутиланилидобутилфосфинат (XVIII) получен при нагревании 2,86 *г* (0,088 *М*) дибутил-N-фенилимидобутилфосфината (X) с 0,53 *г* ледяной уксусной кислоты в 5 *мл* бензола при 70° в течение 2 час. После удаления в вакууме бензола и бутилацетата, образовавшегося по реакции:

$$(C_4H_9O)_2C_4H_9P = N\ C_6H_5 + CH_3COOH \rightarrow (C_4H_9O)C_4H_9P\,(O)NHC_6H_5 + CH_3COOC_4H_9,$$

бутиланилидобутилфосфинат перегонялся в вакууме; т. кип. 137° (0,07 *мм*); n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 1,0436; выход 1,7 *г* (60%). Найдено: С 61,79; 62,04; Н 8,80; 8,97; Р 11,31; 11,02%. $C_{14}H_{24}O_2NP$. Вычислено: С 62,44; Н 8,98; Р 11,47%.



Фиг. 4

Триалкил-N-метилимидофосфаты ранее известны не были. Приводим описание синтеза трипропил-N-метилимидофосфата. К 8,0 *г* (0,05 *М*) трипропилфосфита прибавлен по каплям раствор 4,1 *г* (0,072 *М*) метилазида [10] в 20 *мл* бензола. Вскоре после начала прибавления наблюдалось выделение азота и разогревание; реакция проводилась при охлаждении реакционной смеси до 13—17°. На следующий день бензол отгонялся, а остаток дважды перегонялся в вакууме. Получено 6,0 *г* трипропил-N-метилимидофосфата (50,8% от теорет.). Другие триалкил-N-метилимидофосфаты получены аналогично. Выходы константы и данные анализа их приведены в табл. 2.

Триалкил-N-метилимидофосфаты — бесцветные жидкости с запахом триалкилфосфитов; они легко гидролизуются при действии воды с образо-

Таблица 2

Формула	Выход в %	Т. кип. в °С (*р* в *мм* рт. ст.)	d_4^{20}	n_D^{20}	*MR*	
					найдено	вычислено*
$(C_2H_5O)_3P{=}NCH_3$	50,0	70,5—71,5 (7,5)	1,0018	1,4258	49,91	49,58
$(C_3H_7O)_3P{=}NCH_3$	50,8	82—85 (3)	0,9696	1,4292	63,09	63,43
$(C_4H_9O)_3P{=}NCH_3$	55,0	92,5—94 (1)	0,9487	1,4380	77,30	77,28

Формула	Найдено в %			Вычислено в %		
	C	H	P	C	H	P
$(C_2H_5O)_3P{=}NCH_3$	—	—	15,82 15,46	—	—	15,54
$(C_3H_7O)_3P{=}NCH_3$	50,23 50,25	10,35 10,12	12,98 13,17	50,61	10,19	13,03
$(C_4H_9O)_3P{=}NCH_3$	55,19 55,09	10,79 10,79	11,25 11,19	55,92	10,75	11,11

* Атомная рефракция азота принималась равной 4,17.

ванием метиламидов диалкилфосфорных кислот. Легко реагируют также с сероуглеродом с заменой метилимидной группировки на серу:

$$(RO)_3P = NCH_3 + CS_2 \rightarrow (RO)_3P = S + CH_3NCS.$$

При прибавлении 10 *мл* сероуглерода к 4,0 *г* (0,02 *М*) триэтил-N-метилимидофосфата наблюдается появление малиновой окраски и разогревание. После нагревания реакционной смеси в течение 4 час. при 60°, удаления сероуглерода и перегонки остатка в вакууме получено 2,9 *г* (72%) триэтилтионфосфата с т. кип. 80—81° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4462; d_4^{20} 1,0697. Литературные данные [11]: т. кип. 88,5° (8 *мм*); n_D^{20} 1,4480; d_4^{20} 1,0756.

Из 0,25 *г* (0,0125 *М*) полученного триэтилтионфосфата и 1,1 *г* йодной ртути приготовлен по методике Пищимуки [12] кристаллический комплекс с т. пл. 101° (из спирта). Смешанная проба плавления с комплексом заведомого триэтилтионфосфата с йодной ртутью расплавилась при 101°. Литературные данные для комплекса триэтилтионфосфата и йодной ртути — т. пл. 88° [12], 101—102° [3].

Авторы приносят благодарность Е. М. Попову за помощь, оказанную при обсуждении и оформлении работы.

ВЫВОДЫ

1. Получен ряд диалкил-N-фенилимидоалкил-(и-арил-)фосфинатов $(RO)_2R'P = NC_6H_5$ и триалкил-N-метилимидофосфатов $(RO)_3P = NCH_3$.
2. Изучены инфракрасные спектры поглощения имидофосфатов и имидофосфинатов. Поглощение в области 1325—1385 $см^{-1}$ отнесено к группе $>P = N—$ в рассмотренных веществах.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник и В. А. Гиляров, Докл. АН СССР 96, 991 (1954).
2. М. И. Кабачник и В. А. Гиляров, Докл. АН СССР 114, 781 (1957).
3. М. И. Кабачник и В. А. Гиляров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 790.
4. В. А. Гиляров, Химия и применение фосфорорганических соединений (Труды первой конференции, 1955 г.), Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 275—282.
5. М. И. Кабачник и Е. Н. Цветков, Докл. АН СССР 117, 817 (1957).
6. L. W. Daasch, J. Amer. Chem. Soc. 76, 3403 (1954).
7. L. W. Daasch, D. C. Smith, Analyt. Chem. 23, 853 (1951).
8. D. E. Corbridge, J. Appl. Chem. 6, 10. 456 (1956).
9. D. E. Corbridge, E. J. Lowe, J. Chem. Soc. 1954, 4555.
10. O. Dimroth, W. Wislicenus, Ber. 38, 1573 (1905).
11. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1947, 459.
12. П. С. Пищимука, Ж. Русск. хим. об-ва 44, 1471 (1912).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

М. И. КАБАЧНИК и Т. Я. МЕДВЕДЬ

ВИНИЛФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА И НЕКОТОРЫЕ ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

Впервые производные винилфосфиновой кислоты — этиловый и β,β′-дихлорэтиловый эфиры — были получены одним из авторов несколько лет назад. Тогда же было показано, что эти эфиры способны полимеризоваться [1]. Позднее были подтверждены константы этилового эфира винилфосфиновой кислоты [2] и получены метиловый и бутиловый эфиры этой же кислоты [3]. В последующие годы были синтезированы разнообразные производные замещенных винилфосфиновых кислот [3, 4], а также исследовалась способность к присоединению различных нуклеофильных реагентов к эфирам винилфосфиновой кислоты [5]. Однако свободная винилфосфиновая кислота и ее хлорангидрид до последнего времени получены не были. Попытка синтезировать хлорангидрид винилфосфиновой кислоты взаимодействием хлористого винила с треххлористым фосфором в присутствии $AlCl_3$ не дала положительных результатов [6].

Мы нашли, что дихлорангидрид винилфосфиновой кислоты может быть легко получен путем каталитического дегидрохлорирования хлорангидрида β-хлорэтилфосфиновой кислоты. Последний благодаря работам, ранее проведенным в нашей лаборатории [7], является доступным исходным веществом. Впервые каталитическое дегидрохлорирование с применением хлористого бария было осуществлено Сабатье на примере галоидных алкилов [8]. Дегидрохлорирование осуществлялось нами пропусканием паров хлорангидрида β-хлорэтилфосфиновой кислоты через кварцевую трубку, наполненную хлористым барием, при температуре 330—340°:

$$ClC_2H_4POCl_2 \xrightarrow[BaCl_2]{-HCl} CH_2 = CHPOCl_2.$$

Хлорангидрид получался при этом с выходом ~ 85%. Строение его было доказано превращением в известный ранее этиловый эфир винилфосфиновой кислоты [1]. Константы вещества, полученного из хлорангидрида винилфосфиновой кислоты и описанного одним из нас ранее, практически совпали. Далее, бромированием этилового эфира винилфосфиновой кислоты был получен этиловый эфир α, β-дибромэтилфосфиновой кислоты, также описанный ранее.

$$CH_2 = CHPO\,(OC_2H_5)_2 \xrightarrow{Br_2} BrCH_2CH_2BrPO\,(OC_2H_5)_2$$

Параллельно с присоединением брома по двойной связи идет отщепление бромистого водорода и, наряду с α, β-дибромпроизводным, образуется эфир бромвинилфосфиновой кислоты, являющейся, скорее всего, эфиром α-бромкислоты, $CH_2 = CBr - PO(OC_2H_5)_2$.

Кроме этилового эфира винилфосфиновой кислоты были получены также метиловый, изопропиловый и фениловый эфиры. Взаимодействием хлорангидрида винилфосфиновой кислоты с триметиленгликолем в присутствии триэтиламина был получен циклический триметиленгликолевый эфир этой кислоты.

Гидролизом хлорангидрида получена свободная винилфосфиновая кислота. При перегонке в вакууме кислота, по-видимому, теряет воду и превращается в соответствующую пирокислоту, ближе пока не исследованную

$$2CH_2{=}CHPO(OH)_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_2 = CH\overset{\overset{\large O}{\|}}{\underset{\underset{\large OH}{|}}{P}} - O - \overset{\overset{\large O}{\|}}{\underset{\underset{\large OH}{|}}{P}} - CH = CH_2$$

Реакцией хлорангидрида винилфосфиновой кислоты с четырьмя молями диметиламина был получен тетраметилдиамид винилфосфиновой кислоты:

$$CH_2 = CHPOCl_2 + 4(CH_3)_2NH \rightarrow CH_2 = CHPO[N(CH_3)_2]_2 + 2(CH_3)_2NH \cdot HCl$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дихлорангидрид винилфосфиновой кислоты. 45,4 *г* (0,25 *М*) хлорангидрида β-хлорэтилфосфиновой кислоты [7] добавлялись по каплям в течение 5 час. в кварцевую трубку длиной ~ 700 *мм* и диаметром 14—15 *мм*, наполненную безводным хлористым барием и нагреваемую до 330—340°. Для приготовления катализатора хлористый барий прокаливался на газовой горелке и просеивался через сито; для работы применялись частицы размером 1—2 *мм*. Во время опыта через прибор пропускался медленный ток сухого азота. Сконденсировавшаяся в приемнике жидкость перегонялась. После двукратной перегонки выделена фракция: т. кип. 67—69° (21 *мм*); 31 *г*; выход 85,6%; n_D^{20} 1,4808; d_4^{20} 1,4092; найдено *MR* 29,28; вычислено *MR* 29,02. Найдено: С 16,1; 16,3; Н 2,1; 2,1; Р 21,2; 21,0; Cl 48,8; 48,7%. $C_2H_3POCl_2$. Вычислено: С 16,6; Н 2,1; Р 21,4; Cl 48,9%.

Опыты, проведенные при 250 и 280—290°, показали, что при понижении температуры реакция дегидрохлорирования замедляется, и выход дихлорангидрида винилфосфиновой кислоты понижается.

Этиловый эфир винилфосфиновой кислоты. К смеси 4,6 *г* (0,1 *М*) безводного этилового спирта, 7,9 *г* (0,1 *М*) пиридина и 50 *мл* эфира при —4—+2° прибавлялись по каплям 7,25 *г* (0,05 *М*) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты, растворенного в 10 *мл* эфира. По окончании реакции к смеси было прибавлено еще 150 *мл* эфира. На следующий день осадок хлоргидрата пиридина был отделен, а остаток после удаления эфира перегонялся в вакууме. После повторной перегонки была выделена фракция с т. кип. 62° (3 *мм*); 3,7 *г* (45%); n_D^{20} 1,4338; d_4^{20} 1,0550; Найдено *MR* 40,52; вычислено *MR* 40,31. Найдено: С 43,9; 43,9; Н 7,9; 8,0; Р 19,3%. $C_6H_{13}PO_3$. Вычислено: С 43,9; Н 8,0; Р 18,9%.

Константы вещества, полученного в нашей лаборатории ранее: т. кип. 68—70° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4300; d_4^{20} 1,0526.

Присоединение брома к этиловому эфиру винилфосфиновой кислоты. К 8,25 *г* (0,05 *М*) этилового эфира винилфосфиновой кислоты в 40 *мл* хлороформа прибавлено 8,2 *г* (0,05 *М*) брома. На следующий день избыток брома и хлороформа отогнан, а остаток перегнан в вакууме. После трех перегонок были выделены две фракции: фр. I — этиловый эфир α-бромвинилфосфиновой кислоты с т. кип. 88—90° (3 *мм*); 2,3 *г*; n_D^{20} 1,4681; d_4^{20} 1,4051; найдено *MR* 48,11; вычислено *MR* 48,07. Найдено: С 29,6; 29,7; Н 4,9; 4,9; Р 12,8; 12,7; Br 33,1 33,0%. $C_6H_{12}PO_3Br$. Вычислено: С 29,6; Н 5,0; Р 12,7; Br 32,9%.

Фракция II — этиловый эфир α,β-дибромэтилфосфиновой кислоты с т. кип. 123—125° (3 *мм*); 1,8 *г*; n_D^{20} 1,4943; d_4^{20} 1,6595; найдено *MR* 56,85,

вычислено MR 56,33. Константы вещества, полученного ранее [8]: т. кип. 129—131,5° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4939; d_4^{20} 1,6596; найдено MR 56,84; вычислено MR 56,33. Найдено: P 9,6; 9,4%. $C_6H_{13}PO_3Br_2$. Вычислено: P 9,6%.

Метиловый эфир винилфосфиновой кислоты получен так же, как и этиловый эфир, из 5,8 *г* (0,04 *М*) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты, 2,58 *г* (0,08 *М*) метилового спирта и 8,1 *г* (0,08 *М*) триэтиламина в 150 *мл* эфира; т. кип. 72,5° (10 *мм*); 2,4 *г* (выход 44%); n_D^{20} 1,4330; d_4^{20} 1,1405; найдено MR 31,00; вычислено MR 31,07. Найдено: C 35,4; 35,4; H 6,8; 6,8; P 22,7; 22,6%. $C_4H_9PO_3$. Вычислено: C 35,3; H 6,7; P 22,8%.

Это вещество было ранее получено в нашей лаборатории Российской другим методом; т. кип. 58—60° (4 *мм*); n_D^{20} 1,1460; d_4^{20} 1,4320; недавно оно было описано также Якубовичем и др. [3].

Изопропиловый эфир винилфосфиновой кислоты получен из 7,25 *г* (0,05 *М*) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты, 6,0 *г* (0,1 *М*) изопропилового спирта и 10,1 *г* (0,1 *М*) триэтиламина так же, как и в предыдущем случае; т. кип. 58—60° (5 *мм*); 1,5 *г* (выход 16%); n_D^{20} 1,4268; d_4^{20} 0,9908; найдено MR 49,56, вычислено MR 49,54. Найдено: C 50,3; 50,2; H 9,0; 8,9; P 16,1; 16,0%. $C_8H_{17}PO_3$. Вычислено: C 50,0; H 8,9; P 16,1%.

Фениловый эфир винилфосфиновой кислоты получен из 7,25 *г* (0,05 *М*) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты, 9,41 *г* (0,1 *М*) фенола и 10,1 *г* (0,1 *М*) триэтиламина так же, как и в предыдущем случае; т. кип. 109,5—110° ($1 \cdot 10^{-4}$), 10,9 *г* (выход 84%): n_D^{20} 1,5571; d_4^{20} 1,1930; найдено MR 70,25; вычислено MR 70,05. Найдено: C 64,7; 64,7; H 5,1; 5,0; P 11,7; 11,8%. $C_{14}H_{13}PO_3$. Вычислено: C 64,6; H 5,1; P 11,9%.

Триметиленгликолевый эфир винилфосфиновой кислоты получен из 3,8 *г* (0,05 *М*) триметиленгликоля, 10,1 *г* (0,1 *М*) триэтиламина и 7,25 *г* (0,05 *М*) хлорангидрида винилфосфиновой кислоты. Опыт проводился в среде диоксана (130 *мл*). Получено вещество с т. кип. 129—130° (2 *мм*); 3,9 *г* (выход 53%); n_D^{20} 1,4775; d_4^{20} 1,2570; найдено MR 33,32; вычислено MR 33,49. Найдено: C 40,6; 40,5; H 6,4; 6,3; P 20,4; 20,4%. $C_5H_9PO_3$. Вычислено: C 40,6; H 6,1; P 20,9%.

Винилфосфиновая кислота. 4,35 *г* (0,03 *М*) дихлорангидрида винилфосфиновой кислоты прибавлены постепенно и при охлаждении к 9 *мл* воды. После отгонки воды и соляной кислоты вещество сушилось в вакууме над пятиокисью фосфора и щелочью при 80° в течение несколько часов до постоянного веса. Получено 3 *г* сиропообразной жидкости с n_D^{20} 1,4737; d_4^{20} 1,3888; найдено MR 21,84; вычислено MR 21,84. Найдено: C 22,5; 22,3; H 4,7; 4,8; P 28,9; 28,7%; эквивалент 109,4 (с тимолфталеином). $C_2H_5PO_3$. Вычислено: C 22,2; H 4,6; P 28,6%; эквивалент 108,0. Вещество сильно гигроскопично.

При перегонке в высоком вакууме, по-видимому, образуется пировинилфосфиновая кислота; получена бесцветная сиропообразная жидкость с т. кип. 235—240° ($6 \cdot 10^{-4}$ *мм*); n_D^{20} 1,4851; d_4^{20} 1,4022. Найдено: C 23,6; 23,7; H 4,2; 4,3; P 30,9; 31,0%. $C_4H_8P_2O_5$. Вычислено: C 24,2; H 4,0; P 31,3%.

Тетраметилдиамид винилфосфиновой кислоты. К 6,25 *г* (0,043 *М*) дихлорангидрида винилфосфиновой кислоты в 150 *мл* эфира прибавлялся постепенно при —12÷—15° раствор 7,7 *г* (0,172 *М*) диметиламина в 50 *мл* эфира. На следующий день после удаления осадка и эфира остаток фракционировался. Получено вещество с т. кип. 82° (3 *мм*); 4,2 *г* (выход 52%); n_D^{20} 1,4732; d_4^{20} 1,0257; найдено MR 44,37; вычислено MR 44,90. Найдено: C 44,5; 44,5; H 9,3; 9,3; P 18,9; 19,0; N 17,6; 17,5%. $C_6H_{15}N_2PO$. Вычислено: C 44,4; H 9,3; P 19,1; N 17,3%.

ВЫВОДЫ

1. Найден способ получения хлорангидрида винилфосфиновой кислоты путем каталитического дегидрохлорирования хлорангидрида β-хлорэтилфосфиновой кислоты.
2. Получена винилфосфиновая кислота и некоторые ее производные.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Кабачник, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1947, 233.
2. G. M. Kosolapoff, J. Amer. Chem. Soc. 70, 1971 (1948).
3. А. Н. Пудовик и М. Г. Имаев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 916; А. Я. Якубович, Л. З. Ссборовский, Л. И. Мулер и В. С. Фаермарк, Ж. общ. химии 28, 317 (1958).
4. К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 796; К. Н. Анисимов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 803; К. Н. Анисимов, Н. Е. Колобова и А. Н. Несмеянов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 799; К. Н. Анисимов и А. Н. Несмеянов, Изв АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 610.
5. А. Н. Пудовик, Докл. АН СССР 80, 65 (1951); А. Н. Пудовик, М. Г. Имаев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 916; А. Н. Пудовик и Г. М. Денисова, Ж. общ. химии 23, 263 (1953); А. Н. Пудовик и О. Н. Гришина, Ж. общ. химии 23, 267 (1953).
6. A. Kinner, E. Perren, J. Chem. Soc. 1952, 3437.
7. М. И. Кабачник и П. А. Российская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1946, 515; 1946, 295.
8. P. Sabatier, A. Mailhe, Compt. rend. 141, 238 (1905).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

Л. И. ЗАХАРКИН и И. М. ХОРЛИНА

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ АМИДОВ КИСЛОТ ДО АЛЬДЕГИДОВ И АМИНОВ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДОМ

В предыдущем сообщении [1] нами было показано, что нитрилы при восстановлении диизобутилалюминийгидридом с высокими выходами дают соответствующие альдегиды. В настоящей работе было исследовано восстановление замещенных амидов кислот диизобутилалюминийгидридом с целью получения альдегидов, а также аминов. В литературе имеется большое количество работ, посвященных восстановлению алкилзамещенных амидов кислот литийалюминийгидридом; в них было найдено, что амиды легко восстанавливаются до аминов и лишь в некоторых случаях с небольшим выходом — до альдегидов [2]. Рядом исследователей [2—5] было сделано предположение, что при восстановлении амидов до альдегидов большую роль играют стерические препятствия. Это предположение было подтверждено работами [4—7], в которых было найдено, что удовлетворительные выходы альдегидов при восстановлении литийалюминийгидридом могут быть получены лишь из карбазольных производных кислот или алкиланилидов.

Мы изучили восстановление диизобутилалюминийгидридом как диалкилзамещенных амидов, так и алкиланилидов кислот (табл. 1). Оказалось, что диалкилзамещенные амиды алифатических кислот при восстановлении $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ дают невысокие выхода альдегидов (до 30% от теорет.), амиды ароматических кислот дают более высокие выходы альдегидов (до 50% от теорет.). Восстановление алкиланилидов дает более удовлетворительные результаты. Выходы алифатических альдегидов повышаются до 50—55%, ароматических альдегидов — до 60—70% от теорет.

Наряду с альдегидами во всех случаях при восстановлении образуются соответствующие амины, что приводит к снижению выхода альдегидов. Ни в одном случае не было найдено даже следов спирта, соответствующего амиду и анилиду кислоты, хотя при восстановлении $LiAlH_4$ спирты выделяли в заметных количествах (до 15%) [2,6]. На примере восстановления метиланилида каприловой кислоты было установлено, что выходы альдегида и амина зависят от количества восстановителя (табл. 2). Оптимальное отношение (молярное) амида к $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ при получении альдегида равняется 1 : 1,5. Повышение количества восстановителя приводит к понижению выхода альдегида и повышению выхода амина.

Если при работе с $LiAlH_4$ для получения альдегидов [2, 4, 5] большое значение имеют условия реакции (растворитель, температура, продолжительность), то в случае $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ эти факторы имеют меньше влияния на ход реакции. Так, продолжительность реакции (табл. 3 и 4) и растворитель (были использованы эфир, тетрагидрофуран, гексан и гептан) не оказали сколько-нибудь значительного влияния на выход альдегида. При проведении реакции без охлаждения (табл. 4) основным про-

Таблица 1

Восстановление до альдегидов

(Температура 0°, отношение амид : гидрид = 1 : 1,5)

Амиды кислот	Выход альдегидов в %	Т. пл. 2,4-ДНФГ в °С	
		найденная	по литературным данным
Этиланилид масляной кислоты	56	122	122 [8]
Диметиламид изовалериановой кислоты	25	117	116—117 [9]
Этиланилид » »	52	117	116—117
Диметиламид энантовой кислоты	30	106,5—107	107 [10]
Этиланилид » »	50	106,5—107	107
Диметиламид каприловой »	26	106	106 [11]
Метиланилид » »	56	106	106
Этиланилид » »	52	106	106
Диметиламид бензойной »	44	236—237	238 [12]
Диэтиламид » »	48	236—237	238
Метиланилид » »	67	236—237	238
Этиланилид » »	70	236—237	238
Диэтиламид никотиновой кислоты	44	259,5	259 [13]
Метиланилид азелаиновой »	53	141—142*	*
Метиланилид *о*-фталевой »	60	280	280 [5]
Этиланилид олеиновой »	58	67	67—68 [14]
Этиланилид *о*-бромбензойной кислоты	30	199—199,5	200 [15]
Этиланилид анисовой кислоты	60	254	254 [16]
Метиланилид фенилуксусной кислоты	59	110	110 [17]

* Для бис-2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) азелаинового диальдегида найдено: С 48,79; 48,85; Н 4,90; 4,82; N 20,97; 20,93%. $C_{21}H_{24}N_8O_8$. Вычислено: С 48,83; Н 4,68; N 21,11%.

дуктом оказался амин, снижение температуры до 0° приводит к заметному увеличению выхода альдегида, хотя дальнейшее понижение температуры уже не имеет значения.

Таблица 2

Зависимость выхода продуктов восстановления от количеств $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ при 0° на примере восстановления метиланилида каприловой кислоты

Отношение анилид/гидрид	Выход в %	
	альдегида	амина
1 : 1,00	40	8
1 : 1,25	48	10
1 : 1,50	56	12
1 : 1,75	55	18
1 : 2,00	45	25
1 : 2,50	38	35

Таблица 3

Зависимость выхода альдегида от времени реакции при 0° на примере метиланилида каприловой кислоты

Время реакции в часах	Выход альдегида в %
0,5	56
1	53
2	55
4	55
6	54

Таблица 4

Зависимость выхода альдегида от температуры реакции на примере метиланилида каприловой кислоты

(Отношение реагентов 1 :1,5)

Температура в °С	Выход в %	
	альдегида	амина
35	3	40
0	56	12
—20	55	13
—40	55	14

Кроме восстановления амидов до альдегидов было исследовано восстановление амидов до аминов. В реакцию брались дизамещенные и монозамещенные амиды кислот. Было найдено, что при отношении амида к $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ = 1 : 3 (в случае монозамещенных амидов отношение 1 : 4) соответствующие амины образуются с высоким выходом (табл. 5).

Таблица 5

Восстановление амидов до аминов

Амид	Отношение амид / $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$	Выход амина в %	Т. пл. производных в °С: найдено	Т. пл. производных в °С: по литер. данным
Диэтилбензамид	1 : 2,2	75	120 а)	120 [6]
»	1 : 2,5	79	120	120
»	1 : 3	91	120	120
Диметилбензамид	1 : 3	93	175	175 [18]
Диэтиламид никотиновой кислоты	1 : 3	90	184,5 б)	185 [6]
Диметиламид изовалериановой »	1 : 2,5	80	132 а)	132 [19]
То же	1 : 3	95	132	132
Диметиламид энантовой кислоты	1 : 3	91	83 а)	83 [20]
Диметиламид каприловой »	1 : 3	93	65 а)	62—65 [20]
Капролактам	1 : 4	95	145 а)	146 [21]
Изоборнилбензамид	1 : 4	95	в)	*

а) — пикрат; б) — дихлоргидрат; в) — хлоргидрат.

* Для хлоргидрата изоборнилбензиламина найдено: Cl 12,47; 12,57%. $C_{17}H_{26}NCl$. Вычислено: Cl 12,66%.

Восстановление дизамещенного амида кислоты до альдегида можно представить следующей схемой:

$$RCONR_1R_2 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow R-\underset{\substack{| \\ OAl(i\text{-}C_4H_9)_2}}{CH}-NR_1R_2 \xrightarrow{H_2O} RCHO,$$

(I)

а восстановление до амина — схемой:

$$\text{(I)} + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow RCH_2NR_1R_2 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlOAl(i\text{-}C_4H_9)_2$$

(II)

В подтверждение первой схемы была сделана попытка выделить продукт присоединения одной молекулы $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ к диэтилацетамиду ($1: R = CH_3$, $R_1 = R_2 = C_2H_5$) перегонкой в вакууме, однако это не удалось сделать, так как при этом происходило сильное разложение и осмоление продукта. В случае проведения восстановления до амина в реакционной смеси должны находиться амин и соединение (II) или их комплекс. При перегонке в вакууме продукта взаимодействия одного моля диэтилацетамида и трех молей $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ отгоняется часть триэтиламина, и затем при 89—90° при 1 *мм* перегоняется бесцветная подвижная жидкость состава $C_{18}H_{42}NAl$, которая является комплексом $(i\text{-}C_4H_9)_3AlN(C_2H_5)_3$ и составляет 19% от исходного количества загруженных реагентов. Основную часть продукта перегнать в вакууме 1 *мм* не удается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-метил- и N-этиланилиды, с которыми проводилось восстановление, были получены из хлорангидридов соответствующих кислот и метил- и этиланилина в присутствии пиридина.

Восстановление амидов до альдегидов. К раствору амида или анилида кислоты в сухом эфире при охлаждении добавлялся по каплям раствор диизобутилалюминийгидрида в эфире с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 0°. По окончании прибавления смесь разлагалась 10—15%-ным раствором серной кислоты, экстрагировалась эфиром и сушилась над сернокислым магнием. Остаток после удаления рас-

творителя перегонялся. В случае, когда альдегид выделялся в виде 2,4-динитрофенилгидразона, разложение реакционной смеси проводилось водно-спиртовым сернокислым раствором 2,4-динитрофенил-гидразина. Выпавший при этом гидразон на следующий день отфильтровывался, высушивался и перекристаллизовывался.

Восстановление метиланилида каприловой кислоты. К 6,75 *г* (0,029 *M*) метиланилида в 25 *мл* эфира прибавлено при сильном охлаждении в течение 30 мин. 6,1 *г* (0,043 *M*) диизобутилалюминийгидрида в 25 *мл* эфира. Через 15 мин. после окончания прибавления реакционная смесь разложена 25 *мл* 15%-ной серной кислоты. Эфирный слой отделен, водный слой проэкстрагирован эфиром. После сушки над сернокислым магнием эфир отогнан, остаток перегнан. Получено 2,1 *г* каприлового альдегида (56% от теорет.) с т. кип. 167—169°; n_D^{20} 1,4220; d_4^{20} 0,8212 и 1,9 *г* непрореагировавшего метиланилида каприловой кислоты. Кислый водный раствор обработан раствором едкого натра и проэкстрагирован эфиром. После сушки эфир отогнан. При перегонке остатка в вакууме получено 1,45 *г* метиланилина (54% от теорет.) с т. кип. 80—81° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5705; d_4^{20} 0,9890 и 0,7 *г* N-метил-N-октиланилина (11,5%) с т. кип. 168—169° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5100; d_4^{20} 0,9009. Найдено: С 82,14; 81,84; Н 11,45; 11,33; N 6,42; 6,41%. $C_{15}H_{25}N$. Вычислено: С 82,12; Н 11,49; N 6,46%.

Восстановление метиланилида фенилуксусной кислоты. К раствору 3,7 *г* (0,017 *M*) метиланилида в 15 *мл* сухого эфира прибавлен раствор 3,5 *г* (0,025 *M*) $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ в 15 *мл* эфира при 0° в течение 20 мин. По окончании прибавления гидрида к реакционной смеси при охлаждении добавлен реактив для осаждения 2,4-динитрофенилгидразина, приготовленный следующим образом. 3,3 *г* 2,4-динитрофенилгидразина растворено в 40 *мл* концентрированной серной кислоты и 40 *мл* воды. Полученный раствор разбавлен 140 *мл* спирта и 210 *мл* воды. На следующий день выпавший 2,4-динитрофенилгидразон фенилуксусного альдегида отфильтрован, затем высушен при 70—80° в течение 3 час. Получено 3,1 *г* (59% от теорет.) вещества с т. пл. 109—110°.

Восстановление амидов до аминов. К раствору амида в эфире прибавлялся раствор $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ в эфире с такой скоростью, чтобы эфир кипел. После добавления всего количества гидрида раствор нагревался еще 1 час. Затем смесь при охлаждении разлагалась 30%-ной щелочью до полного растворения гидроокиси алюминия. Эфирный слой отделялся, щелочной раствор экстрагировался эфиром. Объединенные вытяжки сушились над сернокислым магнием. Амин после удаления растворителя очищался перегонкой.

Восстановление диэтилбензамида. К раствору 4,4 *г* (0,025 *M*) диэтилбензамида в 20 *мл* эфира прибавлено 10,6 *г* (0,075 *M*) $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ в 30 *мл* эфира. Через 1 час после окончания прибавления гидрида смесь разлагают 50 *мл* 30%-ным едким натром. Получено 3,7 *г* (91% от теорет.) диэтилбензиламина с т. кип. 210—211°; n_D^{20} 1,4990; d_4^{20} 0,9049.

Восстановление изоборнилбензамида. К суспензии 8,2 *г* (0,032 *M*) амида в 30 *мл* бензола прибавлено 18 *г* (0,127 *M*) $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ в 20 *мл* бензола при температуре 40°. Далее обработано, как в предыдущем опыте. Получено 6,8 *г* (95% от теорет.) изоборнилбензиламина с т. кип. 142—143° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5247; d_4^{20} 0,9817. Найдено: С 83,20; 83,30; Н 10,27; 10,39; N 5,80; 6,00%. $C_{17}H_{26}N$. Вычислено: С 83,07; Н 10,31; N 5,75%.

Восстановление диэтилацетамида до триэтиламина. К 4,6 *г* (0,04 *M*) диэтилацетамида прибавлено по каплям и сильном охлаждении 17,0 *г* (0,12 *M*) $(i\text{-}C_4H_9)_2AlH$ таким образом, чтобы температура не поднималась выше 30°. После окончания прибавления смесь перемешивалась еще 30 мин. Из вязкой, немного желтоватой реакционной массы выделено перегонкой 4 *г* $(C_4H_9)_3Al \cdot N(C_2H_5)_3$ с т. кип. 89—90° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4659.

Найдено: C 72,40; 72,33; H 13,87; 14,02; Al 9,23; 9,33%. $C_{18}H_{42}NAl$
Вычислено: C 72,19; H 14,13; Al 8,99%.

Получено также 3 *г* непрореагировавшего $HAl(C_4H_9\text{-}i)_2$; в остатке 12 *г* неперегнавшегося вещества. В змеевике, охлаждаемом жидким азотом, собрано 1,6 *г* триэтиламина с т. кип. 88—89°; т. пл. хлоргидрата 253°. Строение выделенного комплекса $(i\text{-}C_4H_9)_3Al \cdot N(C_2H_5)_3$ подтверждено, во-первых, выделением из него $(C_2H_5)_3N$ и, во-вторых, встречным синтезом из $(i\text{-}C_4H_9)_3Al$ и $(C_2H_5)_3N$.

Раствор 3 *г* $(i\text{-}C_4H_9)_3Al \cdot N(C_2H_5)_3$ в 10 *мл* абсолютного эфира прибавлен при охлаждении к 20 *мл* 30%-ного водного раствора щелочи. Эфирный слой отделен, водный экстрагирован эфиром. Объединенные эфирные вытяжки высушены. Из раствора без удаления эфира выделен триэтиламин в виде хлоргидрата; выход 1,75 *г* (95% от теорет.); т. пл. 253°.

Получение комплекса $(i\text{-}C_4H_9)_3Al \cdot N(C_2H_5)_3$. К 10,7 *г* (полуторный избыток) триэтиламина прибавлено по каплям 10 *г* триизобутилалюминия так, чтобы температура реакции не превышала 40—45°. Затем избыток амина отогнан при пониженном вакууме; из остатка получено 15,5 *г* $(i\text{-}C_4H_9)_3Al \cdot N(C_2H_5)_3$ с т. кип. 90° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4670.

ВЫВОДЫ

1. Диизобутилалюминийгидрид с удовлетворительными выходами восстанавливает дизамещенные амиды кислот до соответствующих альдегидов.
2. Диизобутилалюминийгидрид легко восстанавливает ди- и монозамещенные амиды кислот в соответствующие амины.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
18.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Захаркин и И. М. Хорлина, Докл. АН СССР 116, 422 (1957).
2. F. Weygaud, D. Tietjem, Ber. 84, 625 (1951).
3. R. Weiser, Monatsh. Chem. 82, 551 (1951).
4. Q. Wittig, P. Hornberger, Ann. chimie 577, 11 (1952).
5. F. Weygaud, Q. Eberhardt, H. Linden, F. Schäfer, S. Eiqen, Angew. Chemie 65, 525 (1953).
6. V. M. Micovic, M. L. Mihailovic, J. Organ. Chem. 18, 1190 (1953).
7. L. u. A. Birkofer, Ber. 85, 287 (1952).
8. O. L. Brady, Q. L. Elsmie, Analyst 51, 78 (1926).
9. Q. D. Johnson, J. Amer. Chem. Soc. 48, 7543 (1954).
10. E. A. Braude, R. U. Jones, J. Chem. Soc. 1945, 498.
11. C. F. Allen, J. Amer. Chem. Soc. 52, 2955 (1930).
12. J. D. Roberts, Ch. Green, J. Amer. Chem. Soc. 68, 214 (1946).
13. S. J. Anqyal, J. Chem. Soc. 1953, 1737.
14. C. Grundmann, F. Bär, H. Frischmann, Ann. chimie 524, 31 (1936).
15. N. Campbell, W. Anderson, J. Qilmore, J. Chem. Soc. 1940, 446.
16. A. Campbell, Analyst 61, 392 (1936).
17. O. L. Brady, J. Chem. Soc. 1931, 756.
18. N. Tiffeneau, O. Fuhrer, Bull. Soc. Chim. France (4)15, 168 (1914).
19. L. Clarke, J. Chem. Soc. 103, 1968.
20. V. Braun, Liebigs. Ann. Chem. 382, 25 (1911).
21. R. E. Beuson, F. L. Cairus, J. Amer. Chem. Soc. 70, 2115 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

Р. Н. СТЕРЛИН, В. Е. БОГАЧЕВ, Р. Д. ЯЦЕНКО
и *И. Л. КНУНЯНЦ*

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 10. О ЗАВИСИМОСТИ МЕЖДУ ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ И ПОЛЯРНОСТЬЮ ФТОРОЛЕФИНОВ

Поведение фторолефинов в реакциях присоединения обусловливается своеобразным характером кратной связи. Исключительное сродство фтора к электрону уменьшает плотность электронов π-связи и тем самым затрудняет, а в некоторых случаях делает невозможным взаимодействие их с электрофильными реагентами. В отличие от обычных олефинов, фторолефины, по отношению к ряду реагентов, играют роль акцептора, а не донора электронов, в результате чего достаточно легко осуществляется присоединение к ним нуклеофильных агентов (спирты, амины, меркаптаны и др.). Начальным актом реакции является присоединение аниона нуклеофильного реагента, отдающего свои электроны, и, по-видимому, активным центром молекулы фторолефина является «положительный» атом углерода. Поэтому, например, в случае перфторвинилхлорида (бромида) только полярностью, вызванной несимметричностью структуры, можно объяснить предпочтительное присоединение аниона к атому углерода, связанному с бо́льшим количеством атома фтора, т. е. к месту наименьшей электронной плотности. Например реакция аминов и спиртов с перфторвинилхлоридом протекает с образованием только α,α-дифторалкилпроизводных аминов и простых эфиров.

Подобный порядок присоединения нуклеофильных реагентов к перфторвинилгалогенидам позволяет судить о природе кратной связи только с качественной стороны. Взаимное влияние кратной связи и атомов галоидов во фторолефинах определяет, в конечном счете, их реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам. В известной степени это влияние можно было оценить сопоставлением свойств перфторвинилгалогенидов ряда $CF_2 = CFX$ (где X = F, Cl, Br и J). Первые два члена ряда $CF_2 = CF_2$ и $CF_2 = CFCl$ в отношении реакций с нуклеофильными реагентами изучены довольно хорошо; установлено, что перфторвинилхлорид реагирует в более мягких условиях, нежели тетрафторэтилен. Реакции присоединения к перфторвинилбромиду почти не изучались; описан лишь факт присоединения к нему этилового спирта [1]. Однако данных о кинетике присоединения нуклеофильных реагентов к фторолефинам нет ни для одного из членов этого ряда. По-видимому, изменение скорости присоединения в ряду перфторвинилгалогенидов должно находиться в соответствии с изменением полярности олефинов, которая, в свою очередь, должна изменяться по мере изменения электроотрицательности вводимого галоида. Мерой этой полярности могли бы явиться величины дипольных моментов перфторвинилгалогенидов. В литературе приведен лишь дипольный момент $CF_2 = CFCl$ (в парах) [2]. Ниже в табл. 1 приведены значения дипольных моментов $CF_2 = CFBr$, $CF_2 = CFJ$ и $CF_2 = CJ - CF_3$ *.

* Измерения проведены сотрудником Института тонкой химической технологии В. М. Казаковой.

С увеличением величины дипольного момента, а следовательно, с увеличением полярности олефина, должна увеличиваться и скорость присоединения нуклеофильных агентов. Как будет показано ниже, это положение подтверждено и опытом. При сравнении дипольных моментов алкил- и перфторалкилгалогенидов (включая и винильные производные) [3] видно, что в ряду Cl-, Br- и J-производных, в первом случае, дипольные моменты уменьшаются, во втором же — увеличиваются, и в случае перфторизопропенилйодида увеличивается настолько, что можно почти с уверенностью говорить о некоторой положительной поляризации йода (табл. 2).

Таблица 1

Формулы	Дипольный момент в дебаях
$CF_2{=}CF_2$	0
$CF_2{=}CFCl$	0,40 (в парах)
$CF_2{=}CFBr$	1,05
$CF_2{=}CFI$	1,25
$CF_2{=}CJ{-}CF_3$	1,54

Из сопоставления величин дипольных моментов следует, что дипольный момент φ-винилгалогенидов направлен в обратную сторону по сравнению с моментом винилгалогенидов, что свидетельствует о значительной электрофильности φ-винильного остатка, а также подтверждает положение об электронной истощенности кратной связи первых.

Для исследования кинетики присоединения нуклеофильных реагентов к фторолефинам была использована их реакция со вторичными аминами. Выбор реакции обусловливался тем, что амины очень легко присоединяются к фторолефинам с образованием только α, α-дифторалкилпроизводных аминов $RNH - CF_2 - CFXH$, которые практически мгновенно омыляются водой

$$RNH - CF_2 - CFXH + H_2O \rightarrow RNH - CO - CFXH + 2HF.$$

Нарастание количества фторионов по времени может служить мерой скорости присоединения амина по месту кратной связи.

Реакции тетрафторэтилена и перфторвинилхлорида с первичными и вторичными аминами изучались Рангби и Шерером [4]; ими показано, что при действии на $CF_2{=}CF_2$ и $CF_2{=}CFCl$ вторичных аминов в присутствии буры при 50—150° получаются N-замещенные дифтор- и хлорфторацетамиды. Вскоре было показано, что вторичные амины энергично взаимодействуют с перфторвинилхлоридом уже при комнатной температуре и в отсутствие буры [5].

Таблица 2

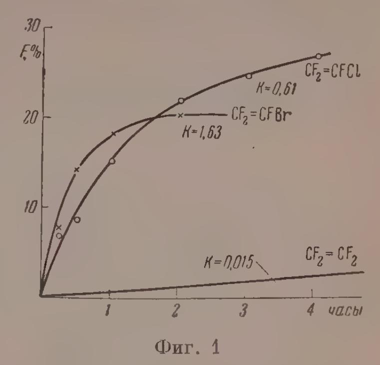
Формула	Дипольный момент в дебаях	Формула	Дипольный момент в дебаях
CH_3Cl	1,86	$CH_2{=}CHCl$	1,44
CH_3Br	1,79	$CH_2{=}CHBr$	1,40
CH_3J	1,60	$CH_2{=}CHJ$	1,26
CF_3Cl	0,46	$CF_2{=}CFCl$	0,40
CF_3Br	0,65	$CF_2{=}CFBr$	1,05
CF_3I	0,95	$CF_2{=}CFJ$	1,25
		$CF_2{=}CJ{-}CF_3$	1,54

Нами показано, что в результате 2-часового встряхивания при комнатной температуре смеси перфторвинилбромида и диэтиламина получен в качестве единственного продукта реакции 2-диэтиламино-1,2,2-трифтор-1-бромэтан с т. кип. 58° (17 *мм*), представляющий собой бесцветную жидкость с резким запахом, дымящую на воздухе. Последующим омылением этого амина водой был выделен с выходом 85% диэтиламид фторбромуксусной кислоты с т. кип. 93° (4 *мм*).

Изучение кинетики присоединения нуклеофильных агентов к перфторвинилгалогенидам проводилось на примере первых трех членов ряда: $CF_2 = CF_2$, $CF_2 = CFCl$ и $CF_2 = CFBr$, и сводилось к взаимодействию при одной и той же температуре олефина с диэтиламином с последующим омылением, через определенные промежутки времени, продукта

реакции водой. Предварительно было установлено, что реакция омыления протекает мгновенно: так, навеска 2-диэтиламино- 1,2,2-трифтор-1-хлорэтана, помещенная в воду, мгновенно гидролизовалась; количество фторионов во взятой навеске точно соответствовало двум атомам фтора. Полученные данные сведены в табл. 3 и изображены на фиг. 1.

На основании полученных данных установлено, что реакция присоединения диэтиламина при его значительном избытке к перфторвинилгалогенидам является реакцией первого порядка. Полученные данные совершенно очевидно свидетельствуют о том, что с увеличением полярности молекулы олефина скорость присоединения увеличивается. Наличие наряду с ионами фтора ионов хлора и особенно брома не изменяет общего вывода относительно скорости присоединения диэтиламина; во-первых, появление их зафиксировано тогда, когда практически присоединение закончено, и, во-вторых, оно обусловлено не гидролизом продукта присоединения диэтиламинового остатка к CFHal-группе перфторвинилгалогенида, а взаимодействием диэтиламина с частично



Фиг. 1

Таблица 3

Формула	Время в часах	Содержание F в %		Содержание галоида в %		Примечание
		найдено	вычислено*	найдено	вычислено	
$CF_2=CF_2$	15′	Нет	Нет			Температура 20° $k = 0,015$
	0,5	»	»			
	1	»	»			
	2	»	»			
	3	»	»			
	4	»	»			
	16	9,0	23,6			
				Cl		
$CF_2=CFCl$	15′	6,8	20,8	Нет		$k = 0,61$
	0,5	8,6	26,3	»		
	1	15,4	47,2	»		
	2	22,4	68,8	»		
	3	25,5	78,0	»		
	4	27,9	85,5	»		
	16	29,7	91,0	Следы		
				Br		
$CF_2=CFBr$	15′	7,7	32,6	Следы		$k = 1,63$
	0,5	14,2	60,1	»		
	1	18,2	77,0	»		
	2	20,6	87,1	4,6	9,4	
	3	18,6	78,5	7,2	14,3	
	16	19,6	82,5	31,0	62,5	

* По отношению к полному гидролизу.

образующимся во время реакции диэтиламидом фторгалоидуксусной кислоты. Нами показано, что диэтиламин, реагируя очень энергично с диэтиламидом фторбромуксусной кислоты, почти не взаимодействует с диэтиламидом хлорфторуксусной кислоты и очень медленно реагирует с 2-диэтиламино 1,2,2-трифтор-1-бром (или хлор) этаном (табл. 4).

Таблица 4

Формула	Время в часах	Содержание галоида в %	
		найдено	вычислено
		Cl	
$CHClF—CON(C_2H_5)_2$	2	—	—
	4	—	—
	20	0,66	3,0
		Br	
$CHBrF—CON(C_2H_5)_2$	0,5	12,5	33,2
	2	16,2	48
	5	24,5	65
	18	31,2	85,2
		Br	
$CHBrF—CF_2N(C_2H_5)_2$	0,5	—	—
	2,0	Следы	—
	5,0	1,09	3,2
	18,0	2,60	7,6

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N, N-диэтиламид фторбромуксусной кислоты

Присоединение диэтиламина к перфторвинилбромиду. В стальную пробирку емкостью 25 *мл* загружалось 4,5 *мл* диэтиламина; пробирка охлаждалась до —30°, и туда помещалось 10 *г* (0,062 *М*) перфторвинилбромида (30%-ный избыток). Пробирка герметически закрывалась, и реакционная смесь встряхивалась при комнатной температуре в течение 3 час. Пробирка охлаждалась и вскрывалась. Непрореагировавший олефин улавливался в охлажденной ампуле (2 *мл*), а реакционная масса перегонялась в вакууме. В результате реакции была выделена фракция с т. кип. 58° (17 *мм*), 5,8 *г*, представляющая собой 2-диэтиламино-1,2,2-трифтор-1-бромэтан; n_D^{20} 1,4440; d_{20}^{20} 1,4997; найдено *MR* 40,60; вычислено для $C_6H_{11}BrF_3N$ *MR* 41,31.

Омыление 2-диэтиламино-1,2,2-трифтор-1-бромэтана. 5 *г* полученного амина выливалось в двукратный объем ледяной воды; образовавшийся органический слой отделялся, а водный слой экстрагировался эфиром; эфирная вытяжка объединялась с маслом и сушилась над $MgSO_4$. После отгонки эфира была выделена фракция с т. кип. 93° (4 *мм*), 3,8 *г*, представляющая собой N,N-диэтиламид бромфторуксусной кислоты; выход 85%; n_D^{20} 1,4770; d_{20}^{20} 1,4300; найдено *MR* 41, 80; вычислено для $C_6H_{11}BrFON$ *MR* 42,73. Найдено: Br 37,40; C 33,88; H 5,71; N 6,02%. $C_5H_{11}BrFON$. Вычислено: Br 37,70; C 33,96; H 5,19; N 6,61%.

Изучение кинетики присоединения диэтиламина к перфторвинилгалогенидам

В стеклянную трубку (50 *мл*) помещались навеска $CF_2 = CFX$ (в маленькой ампуле), бура (0,1 *г*) и рассчитанное количество свежеперегнанного диэтиламина. Ампула с $CF_2{=}CFX$ разбивалась, и реакционная смесь выдерживалась необходимое время при 20°. Затем трубка вскрывалась, и реакционная масса выливалась в мерную колбу, откуда и брался раствор для титрования. Результаты опытов приведены на фигуре и в табл. 3.

Взаимодействие $CHClF - CON(C_2H_5)_2$ и $CHBrF - CON(C_2H_5)_2$ с диэтиламином

В стеклянную трубку (50 *мл*) последовательно вносилась навеска амида (в маленькой стеклянной ампуле) и рассчитанное количество свежеперегнанного диэтиламина. Ампула с амидом разбивалась, и реакционная смесь выдерживалась необходимое время при 20°; затем трубка вскрывалась, и реакционная масса вымывалась в мерную колбу, откуда и брался раствор для титрования. Результаты опытов сведены в табл. 4.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика присоединения диэтиламина к перфторвинилгалогенидам.
2. Реакция присоединения является реакцией первого порядка; ее скорость увеличивается в ряду F, Cl и Br- производных, что находится в соответствии с увеличением значения дипольного момента, т. е. полярностью соединений этого ряда.

Поступило
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc. 1952, 4259.
2. A. Giacomo, R. Swith, J. Amer. Chem. Soc. 77, 774 (1954).
3. Landolt-Bernstein, Zahlenwerte und Funkzionen aus Physik-chemie, Astronomie, Geophysik und Technik, Bd I, Teil 3 (Molekeln 2), Berlin, 1951.
4. G. Rigby, H. Schroeder, Амер. пат. 2409315, 1946.
5. Hurwitz, W. Miller, Abstracts of Papers 114th Meeting. J. Amer. Chem. Soc. 41 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

И. Н. НАЗАРОВ и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

СИНТЕЗ СТЕРОИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И РОДСТВЕННЫХ ИМ ВЕЩЕСТВ

СООБЩЕНИЕ 48. СИНТЕЗ ТРАНС-1-КЕТО-6-(*p*-ОКСИФЕНИЛ)ДЕКАЛИНА

Известно [1, 2], что михаелевская конденсация дигидрорезорцина с метилвинилкетоном приводит к трикетону (I), который при обработке диазометаном и последующей циклизации дает бициклический метоксикетон (II). Последний оказался удобным исходным веществом для синтеза стероидных аналогов, так как он подобно энольному эфиру дигидрорезорцина (IV) [3] по свободной карбонильной группе гладко вступает в реакцию с магнийброманизолом [2]. Образующийся при этом трициклический кетоспирт (III) под влиянием разбавленной соляной кислоты на холоду подвергается омылению, дегидратации и изомеризации, превращаясь в метоксидиенон (VII).

Так как метоксидиенон (VII) и полученное из него производное α-тетралона (VI) при испытаниях в дозах до 4 *мг* не проявили эстрогенного действия [4], то мы сочли целесообразным провести восстановление метоксидиенона (VII) и таким образом получить транс-1-кето-6-(*p*-оксифенил)-декалин (XIV), по своему строению ближе напоминающий молекулу эстрона (XV)

Расположение двойных связей метоксидиенона (VII) ранее специально не доказывалось, а принималось на основании его образования при гидролизе продукта магнийорганического синтеза (III). В настоящей работе строение метоксидиенона (VII) доказано нами однозначно путем его озонирования, в результате которого выделены β-(*p*-метоксибензоил) пропионовая (VIII) [5] и глутаровая кислоты.

При гидрировании метоксидиенона (VII) посредством палладия на карбонате кальция в метаноле поглощается практически только один моль водорода и получается 1-кето-6-(*p*-метоксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталин (X) наряду с ранее описанным производным α-тетралона (V) [6], возникающим, очевидно, при дегидрировании метоксидиенона (VII). Непредельный кетон (X) образуется также при восстановлении метоксидиенона (VII) посредством лития в жидком аммиаке. Интересно отметить, что в этом случае восстановление прекращается на стадии непредельного кетона (X) даже при использовании избытка лития, вероятно, вследствие присоединения металла в положение 1—6 и образования устойчивого к дальнейшему восстановлению энолята (IX), который при обработке хлористым аммонием и водой подвергается кетонизации и изомеризации в непредельный кетон (X).

Деметилирование непредельного кетона (X) посредством хлористого алюминия в кипящем ксилоле приводит к 1-кето-6-(*p*-оксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталину (XI), который при нагревании с диметилсульфатом в щелочной среде снова превращается в исходный кетон (X), что указывает на отсутствие каких-либо побочных процессов при действии хлористого алюминия на непредельный кетон (X). Строение последнего подтверждено ультрафиолетовыми спектрами самого кетона (X) и его 2,4-динитрофенилгидра-

зона [7]. Дальнейшее гидрирование непредельного кетона (X) проходит с заметной скоростью только над платиновым катализатором в метаноле в присутствии уксусной кислоты и дает маслообразную смесь, из которой не удается выделить цис-декалон (XII). При обработке этой смеси третичным бутилатом калия получается транс-1-кето-6-(p-метоксифенил)декалин (XIII), выделенный при помощи семикарбазона. Транс-декалон (XIII) образуется также непосредственно из метоксидиенона (VII) при поглощении двух молей водорода над платиной и последующей изомеризации в указанных выше условиях. Но наилучшие результаты дает восстановление непредельного кетона (X) посредством лития в жидком аммиаке, при котором выход транс-декалона (XIII) превышает 40%. При деметилировании посредством хлористого алюминия транс-декалон (XIII) гладко переходит в транс-1-кето-6-(p-оксифенил)декалин (XIV), который при помощи диметилсульфата может быть обратно превращен в исходный транс-декалон (XIII).

Принятая для транс-декалона (XIII) конфигурация является, по-видимому, наиболее вероятной и основана на следующих соображениях. При каталитическом гидрировании непредельного кетона (X), анизольное кольцо которого, очевидно, занимает экваториальное положение, в результате присоединения водорода с наименее экранированной стороны может образоваться цис-декалон (XII). Последний при изомеризации неизбежно перейдет в транс-декалон (XIII), имеющий энергетически самую выгодную из всех теоретически возможных конфигураций 1-кето-6-(*p*-метоксифенил)декалина. Подтверждением этой пространственной структуры транс-декалона (XIII) служит отмеченный выше факт сохранения его конфигурации при действии хлористого алюминия в жестких условиях (кипящий ксилол). Конфигурация транс-декалона (XIII) подтверждается также образованием его, как было указано выше, при восстановлении непредельного кетона (X) литием в жидком аммиаке. При испытаниях на мышах 1-кето-6-(*p*-оксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталин (XI) и транс-1-кето-6-(*p*-оксифенил) декалин (XIV) проявили эстрогенную активность в дозах соответственно 4 и 3 *мг*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ *

Метоксидиенон (VII) (т. пл. 105—106°) получен взаимодействием *p*-магнийброманизола с бициклическим метоксикетоном (II) [2].

Озонирование метоксидиенона (VII). Через охлажденный льдом раствор 1 *г* метоксидиенона (VII) в 20 *мл* хлороформа в течение часа пропускали 6 *л* озонированного кислорода (6% O_3), затем добавили 20 *мл* 1%-ной перекиси водорода и смесь кипятили с обратным холодильником в течение 7 час. При упаривании в вакууме досуха водного слоя выделили 0,1 *г* глутаровой кислоты с т. пл. 97—98° (из бензола). Из хлороформенного слоя после экстракции раствором соды и подкисления выделили 0,25 *г* β-(*p*-метоксибензоил) пропионовой кислоты (VIII) с т. пл. 146—147° (из бензола), которая не дала депрессии температуры плавления с заведомым образцом (т. пл. 146—147°), полученным конденсацией янтарного ангидрида с анизолом в присутствии хлористого алюминия [5].

Получение 1-кето-6-(*p*-метоксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (X). 1) 2,5 *г* метоксидиенона (VII) гидрировали в 100 *мл* метанола в присутствии палладия на углекислом кальции. В течение 8 час. поглотилось 195 *мл* водорода (20°, 748 *мм*). Катализатор был отфильтрован, а метанольный раствор охлажден смесью ацетона и твердой углекислоты. При этом выпало 0,3 *г* 6-(*p*-метоксифенил) тетралона-1 (V) с т. пл. 126—127° (из метанола), который не дал депрессии с ранее описанным соединением, полученным при ароматизации метоксидиенона (VII). Метанольный маточный раствор был упарен в вакууме досуха и остаток подвергнут хроматографии на окиси алюминия (в эфире). Получено 0,8 *г* (32%) непредельного кетона (X) с т. пл. 69—70° (из н. гексана), λ_{max} 227 *mμ* (lg ε 4,164), 244 *mμ* (lg ε 4,143), 284 *mμ* (lg ε 3,274), 310 *mμ* (lg ε 2,502) (в спирте). Найдено: С 79,95; 79,84; Н 8,08; 7,96%. $C_{17}H_{20}O_2$. Вычислено: С 79,69; Н 7,82%.

Красный 2,4-динитрофенилгидразон после промывки горячим метанолом плавится при 199—200°, λ_{max} 361 *mμ* (в изооктане). Найдено: N 13,02; 13,16%. $C_{23}H_{24}O_5N_4$. Вычислено: N 12,85.

2) К раствору 1 *г* лития в 300 *мл* жидкого аммиака добавили 1 *г* метоксидиенона (VII) в смеси 20 *мл* диоксана и 20 *мл* эфира. Через 10 мин. избыток лития разложили хлористым аммонием, и реакционную массу вылили в 500 *мл* воды. После экстракции эфиром и хроматографии на окиси алюминия (в эфире) получили 0,5 *г* (~50%) вышеописанного непредельного кетона (X) с т. пл. 69—70°.

* При участии Л. Ф. Кудрявцевой.

Деметилирование непредельного кетона (X). Смесь 1 *г* непредельного кетона (X) и 2 *г* хлористого алюминия в 10 *мл* ксилола кипятили с обратным холодильником в течение 7 мин. После охлаждения реакционную массу разложили льдом и разбавленной соляной кислотой и выпавший осадок отфильтровали. Получено 0,4 *г* (43%) 1-кето-6-(*p*-оксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (XI) с т. пл. 155—156° (из водного метанола); λ_{max} 227 *mμ*, 244 *mμ*, 320 *mμ* (в спирте). Найдено: С 79,41; 79,19; Н 7,39; 7,31%. $C_{16}H_{18}O_2$. Вычислено: С 79,35; Н 7,44%.

Красный 2,4-динитрофенилгидразон, промытый горячим метанолом, плавится при 241—243°, λ_{max} 388 *mμ* (в спирте). Найдено: N 13,41; 13,56%. $C_{22}H_{22}O_5N_4$. Вычислено: N 13,27%.

Метилирование кетофенола (XI). К нагретому до 60° раствору 0,3 *г* кетофенола (XI) в 10 *мл* 5%-ной натриевой щелочи при энергичном перемешивании добавили 1 *мл* диметилсульфата. Смесь нагревали 10 мин. при 60—70°, и после охлаждения выпавшие кристаллы отфильтровали. Получено 0,15 *г* (47%) описанного выше непредельного кетона (X) с т. пл. 69—70°.

Получение транс-1-кето-6-(*p*-метоксифенил)декалина (XIII). 1) 1,1 *г* непредельного кетона (X) гидрировали в присутствии двуокиси платины в 10 *мл* метанола, подкисленного 1—2 каплями ледяной уксусной кислоты. В течение 3 час. поглотилось 116 *мл* водорода (1,1 *M*, 21°, 740 *мм*). После удаления катализатора и упаривания в вакууме метанольного раствора осталось некристаллизующееся масло, которое было обработано раствором 0,2 *г* металлического калия в 20 *мл* третичного бутилового спирта. После стояния в течение 3 час. при комнатной температуре смесь разбавлена водой и экстрагирована эфиром. Растворитель отогнан, и остаток обработан 10 *мл* метанольного раствора семикарбазида, приготовленного из 1 *г* его хлоргидрата. При стоянии в течение нескольких часов выпало 0,3 *г* семикарбазона транс-декалона (XIII) с т. пл. 236—238°. Найдено: N 13,63; 13,38%. $C_{18}H_{25}O_2N_3$. Вычислено: N 13,30%.

0,3 *г* семикарбазона и 10 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты нагревали на кипящей водяной бане в течение 15 мин. Выпавшее масло при охлаждении полностью закристаллизовалось. Получено 0,2 *г* транс-декалона (XIII) с т. пл. 98—99° (из н. гептана). Выход 18%, считая на исходный кетон (X). Найдено: С 78,85; 78,83; Н 8,52; 8,48%. $C_{17}H_{22}O_2$. Вычислено: С 79,06; Н 8,53%.

Желтый 2,4-динитрофенилгидразон, промытый горячим метанолом, плавится при 210—212°, λ_{max} 346 mμ (в изооктане). Найдено: N 12,70; 12,34%. $C_{23}H_{26}O_5N_4$. Вычислено: N 12,33%.

2) 1,1 *г* метоксидиенона (VII) гидрировали в метаноле, подкисленном уксусной кислотой, в присутствии двуокиси платины до поглощения двух молей водорода. После описанной обработки получено 0,15 *г* семикарбазона транс-декалона (XIII) с т. пл. 236—238°.

3) К раствору 0,3 *г* лития в 250 *мл* жидкого аммиака прибавили 0,5 *г* непредельного кетона (X) в 10 *мл* диоксана и 10 *мл* эфира. Избыток лития разложили хлористым аммонием, а после удаления аммиака остаток обработали водой и экстрагировали эфиром. При этом получили 0,4 *г* масла, которое дало 0,3 *г* семикарбазона транс-декалона (XIII) с т. пл. 236—238°. Выход ~ 50%, считая на кетон (X).

Деметилирование транс-декалона (XIII). Деметилирование транс-декалона (XIII) проводилось, как описано выше. Из 1 *г* транс-декалона (XIII) получено 0,4 *г* (42%) транс-1-кето-6-(*p*-оксифенил) декалина (XIV) с т. пл. 166—167° (из водного метанола). Найдено: С 78,56; 78,42; Н 8,36; 8,48%. $C_{16}H_{20}O_2$. Вычислено: С 78,68; Н 8,19%.

Желтый 2,4-динитрофенилгидразон, промытый метанолом, плавится при 255—256° с разложением: λ_{max} 366 mμ (в спирте). Найдено: N 13,11; 13,20%. $C_{22}H_{24}O_5N_4$. Вычислено: N 12,73%.

При метилировании посредством диметилсульфата в вышеуказанных условиях кетофенил (XIV) дает транс-декалон (XIII).

В заключение выражаем благодарность И. А. Ескину и М. П. Даниловой за испытание на эстрогенную активность указанных двух веществ.

ВЫВОДЫ

Осуществлен синтез 1-кето-6-(p-оксифенил)-$\Delta^{9,10}$-окталина (XI) и транс-1-кето-6-(p-оксифенил) декалина (XIV)-структурных аналогов эстрона, проявивших невысокую эстрогенную активность.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Ж. общ. химии 23, 1703 (1953).
2. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 207.
3. И. Н. Назаров, Г. В. Александрова и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1967.
4. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958 1233.
5. L. Fieser, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2314 (1936).
6. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 569.
7. И. Н. Назаров, Л. А. Казицына и И. И. Зарецкая, Ж. общ. химии 27, 606 (1957).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

И. Н. НАЗАРОВ и Н. И. ШВЕЦОВ

НОВЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА ИЗОПРОМЕДОЛА и α-ПРОМЕДОЛА

При обычном пути синтеза промедола [1] лишь в незначительном количестве могут быть выделены его стереоизомеры — изопромедол и α-промедол, которые по своему болеутоляющему действию превосходят промедол соответственно в два и четыре раза. Было необходимо сделать более доступными эти активные изомеры, и результаты предпринятых в этом направлении исследований являются предметом настоящего сообщения.

Оказалось, что исходный для синтеза промедола 1,2,5-триметилпиперидон-4, получающийся из пропенилизопропенилкетона [2], представляет собой равновесную смесь обоих возможных цис- и транс-изомеров (I) и (II), по-видимому, с преобладанием последнего (т. пл. —3 ÷ — 4°), при реакции которого с фениллитием образуется главным образом изомер 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидола-4 с т. пл. 107—108°, отвечающий промедолу (I)

O, CH_3, CH_3 ⇄, N, CH_3 (I)

O, CH_3..., CH_3, N, CH_3 (II)

C_6H_5, $OCOC_2H_5$, CH_3, CH_3, N, CH_3
изопромедол, т. пл. 182—183°
α-промедол, т. пл. 107—108°

Остающийся после выделения транс-изомера пиперидона (II) жидкий продукт (т. пл. ниже —30°) содержит преимущественно цис-изомер (I) и после взаимодействия с фениллитием и хлористым пропионилом дает изопромедол [1]. Благодаря легкости взаимной изомеризации цис- и транс-пиридонов (особенно под влиянием окиси алюминия) оказалось возможным путем многократного последовательного вымораживания транс-изомера, его нагревания до равновесного состояния и повторного вымораживания выделить жидкую фракцию, обогащенную цис-изомером (I), из которой с выходом до 25% удается получить изопромедол.

Для синтеза α-промедола были разработаны два метода получения отвечающего ему изомера 1,2,5-триметил-4-фенил-пиперидола-4 (V). Первый из этих методов основан на каталитическом гидрировании непредельного фенилового спирта (IV), полученного при бромировании технического пиперидона с последующим дегидробромированием в непредельный кетон (III) и его взаимодействием с фениллитием.

По этому методу α-промедольный спирт (V) получается с выходом до 30%, что делает вполне доступным синтез необходимого α-промедола.

(III) (IV)

промедольный спирт, т. пл. 107—108°

α-промедольный спирт, т. пл. 106—107°

Второй метод синтеза основан на реакции дегидратации промедольного спирта (VI) с последующим гидробромированием и омылением. Предложенные методы синтеза высокоактивных изомеров (изо- и α-промедолов) позволили изучить и их стереохимию, что явится предметом отдельного сообщения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Выделение изомерных цис- и транс-пиперидонов (I) и (II). 100 *г* хлоргидрата с т. пл. 183—184°, полученного из технического 1,2,5-триметилпиперидона-4, обработаны 50%-ным раствором едкого кали, и основание разогнано в вакууме над окисью алюминия. Полученная таким образом равновесная смесь (I) и (II) (750 *г*, т. кип. 79—80° (11 *мм*); т. пл. —14 ÷ —26°) была заморожена, разогрета до —17°, и расплавившаяся часть отфильтрована. Из кристаллической части путем последующего отделения низкоплавких фракций при —14, —11, —7 и —5° было выделено 45 *г* транс-изомера 1,2,5-триметилпиперидона-4 (II) с т. пл. —3 —4°; n_D^{19} 1,4580; λ_{max} 294 $m\mu$; lg ε_{max} 1,7528.

Из жидкой части путем подобного отделения высокоплавких фракций при —22, —26, —30 и —36° получено 45 *г* низкоплавкой смеси с т. пл. —30 ÷ —50°; $n_D^{19,5}$ 1,4589; λ_{max} 289 $m\mu$; lg ε_{max} 1,4609, содержащей преимущественно цис-изомер (I).

Пиперидон (II) и смеси (I) и (II) с температурой плавления выше, чем у равновесной смеси, были превращены в последнюю путем 30-минутного перемешивания при 100° с 0,2% окиси алюминия. Из полученной таким образом равновесной смеси снова была выделена низкоплавкая фракция и после четырех изомеризаций получено 242 *г* обогащенной цис-изомером (I) смеси с т. пл. —30 ÷ —50° и 365 *г* равновесной смеси (I) и (II).

Синтез промедольного спирта (VI) из пиперидона (II). 45 *г* транс-1,2,5-триметилпиперидона-4 с т. пл. —3 ÷ —4° добавлено в течение получаса к раствору фениллития (из 9 *г* лития и 75 *г* бромбензола в 300 *мл* эфира), охлажденному до —60°. Реакционная масса нагрета до 0° и разложена прибавлением 200 *мл* воды: эфирный слой отделен, эфир отогнан, и к остатку добавлено 25 *мл* изооктана. После трех перекристаллизаций выделившегося осадка из того же растворителя получено 25 *г* промедольного спирта (VI) с т. пл. 107—108°, а из маточных растворов после добавления 20 *мл* насыщенного спиртового раствора хлористого водорода получено 14,3 *г* хлоргидрата α-промедольного спирта. Незакристаллизовавшаяся

часть хлоргидрата растворена в воде и обработана избытком водного аммиака. Выпавший осадок перекристаллизован из изооктана. Получено еще 18,7 *г* промедольного спирта (VI).

Получение изопромедола. При реакции 242 *г* низкоплавкой смеси пиперидонов, обогащенной цис-изомером (I) с фениллитием в условиях, описанных выше, получено 165 *г* смеси 1,2,5-триметил-4-фенилпиперидолов-4 с т. пл. 70—80°, которую не удается разделить кристаллизацией. После обработки этой смеси хлористым пропионилом в растворе бензола выделено 86 *г* изопромедола с т. пл. 183—184°, не дающего депрессии с образцом, полученным ранее [1]. Маточные растворы от выделения смеси спиртов с т. пл. 70—80° обработаны 120 *мл* насыщенного спиртового раствора хлористого водорода, выпавший хлоргидрат α-промедольного спирта (47 *г*) отделен, а некристаллизующаяся часть превращена в основание, которое разогнано в вакууме. Получено 100 *г* масла с т. кип. 155—160° (6 *мм*), которое растворено в 100 *мл* бензола и добавлено к маточным растворам от выделения изопромедола. Получено еще 18 *г* изопромедола и 136 *г* смеси изопромедола с промедолом (т. пл. 150—160°), из которой может быть выделено 70 *г* промедола. Общий выход чистого изопромедола составляет ~ 25% на взятую смесь пиперидонов.

Бромирование 1,2,5-триметилпиперидона-4. К 140 *г* технического 1,2,5-триметилпиперидона-4 при охлаждении до 0° и перемешивании добавлено 200 *мл* концентрированной бромисто-водородной кислоты, а затем в течение 30 мин. 54 *мл* брома. Выпавший оранжевый осадок отделен и к нему добавлено 50 *мл* метанола. Через несколько минут началось интенсивное выделение бромистого водорода, и осадок расплылся в бесцветную студнеобразную массу, которая постепенно начала кристаллизоваться. После 24 час. стояния получено 228 *г* бромгидрата бром-1,2,5-триметилпиперидона-4 с т. пл. 143—144°. Из маточного раствора после добавления 50 *мл* ацетона и 50 *мл* эфира выделено еще 25 *г* того же вещества.

Дегидробромирование бром-1,2,5-триметилпиперидона-4. К 30 *г* бромгидрата 1,2,5-триметил-5-бромпиперидона-4 постепенно добавлено 30 *мл* триэтиламина, и реакционная масса нагревалась при кипении с перемешиванием полтора часа. Выделившийся осадок отфильтрован и многократно промыт эфиром. Эфирные вытяжки (~ 100 *мл*) соединены с фильтратом и разогнаны в вакууме. Получено 6,5 *г* 1,2,5-триметилдигидропиридона-4 (III) с т. кип. 100—105° (1 *мм*): λ_{max} 308 mμ; lg ε_{max} 3,444, пикрат: т. пл. 152—154° (из спирта).

1,2,5-Триметил-4-фенилтетрагидропиридинол-4 (IV). К охлажденному до —50° раствору 8,5 *г* 1,2,5-триметилдигидропиридона-4 (III) в 20 *мл* эфира за 15 мин. добавлен раствор фениллития, приготовленный из 1,5 *г* лития и 10 *мл* бромбензола в 70 *мл* эфира. Реакционный раствор подогрет до комнатной температуры, перемешивался при 20° в течение 15 мин. и разложен 20 *мл* воды. Эфирный слой отделен, эфир отогнан, а к остатку добавлено 30 *мл* изооктана. После трехчасового стояния при — 80° выделилось 9,2 *г* 1,2,5-триметил-4-фенилтетрагидропиридинола-4 (IV), т. пл. 105—107°. Найдено: С 77,23; 77,24; Н 8,75; 8,72; N 6,58; 6,64%. $C_{14}H_{19}ON$. Вычислено %: С 77,42; Н 8,75; N 6,45%.

Гидрирование 1,2,5-триметил-4-фенилтетрагидропиридинола-4 (IV). Раствор 7,5 *г* 1,2,5-триметил-4-фенилтетрагидропиридинола-4 (IV) в 75 *мл* спирта гидрировался 6 час. над Pt-катализатором. Поглотилось 1100 *мл* водорода. Катализатор отфильтровали, спирт отогнали и к остатку добавили 30 *мл* изооктана. Выпало 4 *г* α-промедольного спирта (V) с т. пл. 106—107°, не дающего депрессии с образцами, полученными ранее (I). Из маточных растворов после обработки насыщенным спиртовым раствором HCl выпало 1,8 *г* хлоргидрата α-промедольного спирта с т. пл. 233—235°.

Изомеризация промедольного спирта (VI). 100 *г* промедольного спирта (VI) растворены в 100 *мл* ледяной уксусной кислоты и насыщены сухим

бромистым водородом, сначала при 100°, затем при 20° и оставлены при этой температуре на 40 час. После отгонки бромистого водорода и уксусной кислоты в вакууме остаток встряхивался с 1 *л* воды до растворения (20 час.); полученный раствор обработан избытком концентрированного аммиака. Выделившееся масло экстрагировано эфиром и разогнано в вакууме. Получено 80 *г* 1,2,5-триметил-4-фенилтетрагидропиридина с т. кип. 115—120° (4 *мм*) и 15 *г* смеси промедольного и α-промедольного спирта с т. кип. 130—145° (2 *мм*), из которой может быть выделено 12 *г* хлоргидрата последнего (V).

ВЫВОДЫ

Предложены пути синтеза активных анальгетиков — изопромедола и α-промедола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
25.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и сотрудники, Ж. общей химии 26 (88), 2798 (1956).
2. И. Н. Назаров и В. А. Руденко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1948, 610.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

С. И. ЗАВЬЯЛОВ и В. М. МЕДВЕДЕВА

ХИМИЯ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА

СООБЩЕНИЕ 2. НИТРОЗИРОВАНИЕ ДИГИДРОРЕЗОРЦИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

Нитрозирование дигидрорезорцина (I) было описано Такаки и Нагасе [1], которые приписали полученному веществу строение 2-оксиминоциклогександиона-1,3 (III), не приводя каких-либо доказательств, хотя a priori не исключалась и таутомерная нитрозоформа (V) ввиду значительной склонности дигидрорезорциновых производных к энолизации. Еще раньше Хаас [2] осуществил нитрозирование димедона (II), а Лифшиц [3] рассмотрел возможность существования продукта этой реакции (диметилвиолановой кислоты) в обеих таутомерных формах (IV) и (VI). По данным Лифшица, продукты нитрозирования димедона и ацетилацетона, а также некоторые заведомые оксимы обладали в спиртовых растворах сходными кривыми поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. При этом для производного ацетилацетона автором не было найдено никаких заметных полос, а для диметилвиолановой кислоты был обнаружен слабо выраженный максимум при 250 $m\mu$. Напротив, в щелочной среде все изученные соединения имели резкие максимумы в ультрафиолетовом и видимом спектрах, например диметилвиолановая кислота — при 310 и 620 $m\mu$, продукт нитрозирования ацетилацетона — при 286 и 474 $m\mu$. На основании спектральных данных Лифшиц приписал диметилвиолановой кислоте и ее натриевой соли соответственно оксимное (IV) и нитрозостроение (VI,a).

Бейли, Марсден и Стьюарт [4], изучавшие ультрафиолетовые и видимые спектры алифатических кетоксимов, пришли к аналогичным выводам, приняв для оксимов изонитрозостроение в нейтральной среде и равновесие обеих форм в щелочной среде.

(I) R = H; (II) R = CH_3 $\xrightarrow[HCl]{NaNO_2}$ (III) R = H; (IV) R = CH_3 ⇄ (V) R = H, R′ = H; (VI) R = CH_3, R′ = H; (VIa) R = CH_3, R′ = Na $\xrightarrow{N_2O_3}$ (VII)

(III), (IV) $\xrightarrow{H_2NOH}$ (VIII) R = H; (IX) R = CH_3

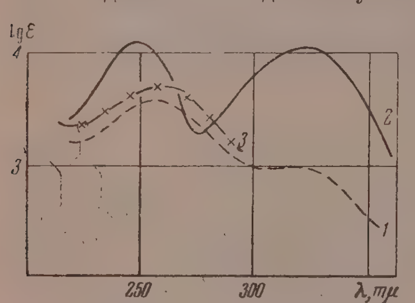
(IV) $\xrightarrow{NaOH,\ AgNO_3}$ (X) $\xrightarrow{CH_3J}$ (XI) $\xrightarrow{H_2NOH}$ (XII); (IV) $\xrightarrow{CH_2N_2}$ (XI)

При работе с продуктом нитрозирования дигидрорезорцина мы обратили внимание на необычную для оксимов неустойчивость этого соединения, которое обугливается в течение нескольких дней даже при низ-

ких температурах (~—78°), а при комнатной температуре разлагается в течение нескольких часов, в некоторых случаях со вспышкой. Диметилвиолановая кислота оказалась значительно более устойчивой, но и она легко разлагается при нагревании до 80—90°. Оба вещества дают реакции, характерные для нитрозосоединений: окисление йодистого калия до йода [5] и сине-зеленое окрашивание со смесью фенола и концентрированной серной кислоты [6], хотя реакция Либермана оказалась отрицательной [2], вероятно вследствие неустойчивости нитрозоформ (V) и (VI). Свидетельством способности диметилвиолановой кислоты реагировать в виде нитрозоформы (VI) является также легкий переход ее в 2-нитродимедон (VII) под действием окислов азота в эфирном растворе [2]. Вместе с тем, некоторые свойства продуктов нитрозирования димедона и дигидрорезорцина более характерны для оксимных структур (III) и (IV). Оба вещества окрашены в светло-желтый цвет и существуют в мономолекулярной форме. При действии избытка гидроксиламина они легко образуют триоксимы (VIII) и (IX) [2]. Метилирование серебряной соли диметилвиолановой кислоты (X) посредством йодистого метила приводит к метиловому эфиру (XI) [3], строение которого доказано нами превращением его в метиловый эфир триоксима (XII). При гидролизе разбавленной соляной кислотой диметилвиолановая кислота и ее эфир (XI), подобно о-метиловому эфиру ацетоксима [7], дают хлористый аммоний, который возникает, очевидно, путем восстановления промежуточного гидроксиламина за счет легко окисляющегося трикетона (XIII)

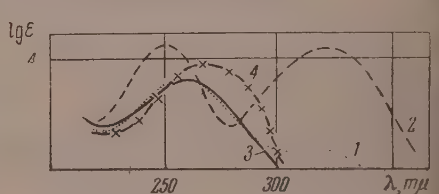
$$\text{(NOR; O; O; CH}_3\text{, CH}_3) \xrightarrow[H_2O]{HCl} \text{(XIII)} + H_2NOR \rightarrow NH_4Cl \qquad \text{(XIV): O, NO, OCH}_3\text{, CH}_3\text{, CH}_3$$

Мы предприняли попытки получить также метиловый эфир нитрозостроения (XIV), проводя метилирование диметилвиолановой кислоты различными методами: действием диазометана в эфире и нагреванием натриевой соли диметилвиолановой кислоты в метаноле с йодистым метилом. Однако ни в одном случае нам не удалось выделить каких-либо индивидуальных продуктов, кроме небольшого количества эфира (XI) при обработке диметилвиолановой кислоты диазометаном.



Фиг. 1. Продукт нитрозирования дигидрорезорцина:

1 — в спирте λ_{max} 257 mμ (lg ε 3,589) и 316 mμ (lg ε 2,998); 2 — в спиртовой щелочи λ_{max} 249 mμ (lg ε 4,096) и 322 mμ (lg ε 4,058); 3 — в спиртовом растворе HCl λ_{max} 259 mμ (lg ε 3,717)

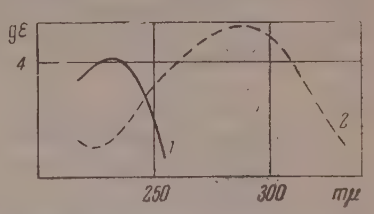


Фиг. 2. Диметилвиолановая кислота:

1 — в спирте λ_{max} 257 mμ (lg ε 3,811) и 314,5 mμ (lg ε 3,172); 2 — в спиртовой щелочи λ_{max} 251 mμ (lg ε 4,108) и 320 mμ (lg ε 4,087); 3 — в спиртовом растворе HCl λ_{max} 260 mμ (lg ε 3,808); 4 — метиловый эфир (XI) в спирте λ_{max} 268 mμ (lg ε 3,850)

Учитывая изложенные данные, а также несовершенство спектральной техники, которой пользовались указанные авторы, мы вновь сняли

ультрафиолетовые спектры продуктов нитрозирования димедона, дигидрорезорцина и ацетилацетона. Оказалось, что первые два соединения в спиртовом растворе обладают очень близкими спектрами, характеризующимися интенсивным коротковолновым и слабым длинноволновым максимумами (фиг. 1 и 2). В присутствии хлористого водорода длинноволновой максимум совершенно исчезает, а в щелочной среде, испытывая небольшой сдвиг, резко проявляются обе полосы. В гептане диметилвиолановая кислота имеет только один максимум при 274,5 $m\mu$. Указанное изменение максимумов, наличие изосбестической точки (в случае диметилвиолановой кислоты), а также тот факт, что продукты нитрозирования выделяются неизмененными при подкислении щелочных растворов, свидетельствуют о существовании равновесия между двумя формами. Что касается продукта нитрозирования ацетилацетона, то он совершенно не дает реакции на нитрозогруппу и, следовательно, в свободном виде должен существовать только в изонитрозоформе (XV). В ультрафиолетовом спектре (фиг. 3) он имеет один максимум при 233 $m\mu$, который в щелочной среде сдвигается в длинноволновую область на 54 $m\mu$, т. е. почти на столько, на сколько отличаются между собой оба максимума диметилвиолановой кислоты и продукта нитрозирования дигидрорезорцина.



Фиг. 3. Оксиминоацетилацетон:
1 — в спирте λ_{max} 233 $m\mu$ (lg ε 4,025); 2 — в спиртовой щелочи λ_{max} 287 $m\mu$ (lg ε 4,254)

На основании этих данных можно сделать следующие выводы: 1) коротковолновые и длинноволновые максимумы принадлежат соответственно оксимным (III), (IV), (XVII), (XV) и нитрозоформам (V), (VI), (XVIII), (XVI); 2) в недиссоциированном виде продукты нитрозирования димедона, дигидрорезорцина и ацетилацетона имеют оксимное строение (IV), (III) и (XV); 3) в диссоциированном состоянии оба циклических соединения существуют, вероятно, в виде равновесной смеси оксимной и нитрозоформ (XVII) ⇄ (XVIII); 4) анион изонитрозоацетилацетона, по-видимому, обладает нитрозоструктурой (XVI)

$CH_3COC(=NOH)COCH_3$ (XV) $\quad$ $CH_3COC(NO)=C(O^-)CH_3$ (XVI)

(XVII) [O, NO^-, O, R, R] ⇄ (XVIII) [O, NO, O^-, R, R]

Подтверждением этих выводов служат данные по ультрафиолетовым спектрам, которые мы получили для спиртовых растворов некоторых производных циклогексантриона-1,2,3, обладающих заведомым оксимным строением: триоксимов (VIII) и (IX) (λ_{max} соответственно 255 и 251 $m\mu$), метилового эфира диметилвиолановой кислоты (XI) (268 $m\mu$ в спирте и 264,5 $m\mu$ в гептане) и его диоксима (XII) (256 $m\mu$). Как и следовало ожидать, эти соединения обладают максимумами, весьма близкими к таковым оксимных форм диметилвиолановой кислоты и продукта нитрозирования дигидрорезорцина. В этой связи следует отметить уже наблюдавшееся ранее сходство ультрафиолетовых спектров кетонов и отвечающих им оксимов [8].

Нитрозирование 2-алкилпроизводных дигидрорезорцина (XIX) и (XX) посредством азотистокислого натрия в солянокислой среде приво-

дит к образованию соответствующих димеров нитрозопроизводных (XXI) и (XXII), не имеющих заметных максимумов поглощения в ультрафиолетовом спектре

$\xrightarrow[HCl]{NaNO_2}$ $\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$

(XIX) $R = CH_3$ (XXI) $R = CH_3$

(XX) $R = C_2H_5$ (XXII) $R = C_2H_5$ (XXIII) $R = CH_3$

(XXV) $R = CH_3CO$ (XXIV) $R = C_2H_5$

В этих условиях 2-ацетилдигидрорезорцин (XXV) [9], вероятно вследствие малой электронной плотности при углероде во втором положении, не подвергается нитрозированию и возвращается неизмененным из реакционной смеси.

Полученные нитрозосоединения (XXI) и (XXII), подобно другим 2,2-дизамещенным производным дигидрорезорцина [10], легко претерпевают гидролитическое расщепление при кратковременном действии разбавленной щелочи с образованием ε-алкил-ε-оксимино-δ-кетокапроновых кислот (XXIII) и (XXIV). В случае метильного производного (XXI) оксиминокислота (XXIII) образуется уже в процессе нитрозирования 2-метилдигидрорезорцина (XIX). Аналогичная реакция отмечалась ранее для случая димера нитрозоциклопентанонкарбонового эфира (XXVI), который при расщеплении щелочью давал α-оксиминоадипиновую кислоту (XXVII) [11]

$\xrightarrow[H_2O]{NaOH}$

(XXVI) (XXVII)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диметилвиолановая кислота (т. пл. 87—88° с разложением) получена по методике Хааса [2] нитрозированием димедона посредством нитрита натрия в солянокислой среде. Найден *M* 160 (в бензоле). Вычислен *M* 168.

При комнатной температуре диметилвиолановая кислота сохраняется без изменений в течение многих дней. При действии диметилвиолановой кислоты на водный раствор йодистого калия, подкисленный соляной кислотой, моментально выделяется йод. Со смесью фенола и концентрированной соляной кислоты она дает сине-зеленое окрашивание, переходящее в коричневое. Триоксим (IX), полученный действием солянокислого гидроксиламина на диметилвиолановую кислоту в водном растворе, плавится при 200—201° (из водного спирта) [2].

2-Оксиминоциклогександион-1,3 (III) (т. пл. 68—70° с разложением) получен нитрозированием дигидрорезорцина по методике Хааса [2]. По своим химическим свойствам он подобен диметилвиолановой кислоте, однако значительно менее устойчив последний. Найден *M* 130 (в бензоле). Вычислен *M* 151.

Аналогично диметилвиолановой кислоте 2-оксиминоциклогександион-1,3 дает триоксим (VIII) с т. пл. 178—180° с разложением (из воды). Найдено: N 24,65; 24,71%. $C_6H_9O_3N_3$. Вычислено: N 24,59%.

Оксиминоацетилацетон (XV), т. пл. 72—73° (из гептана), получен нитрозированием ацетилацетона посредством нитрита натрия в солянокислой среде [12]. Не дает реакций на нитрозогруппу.

Метилирование диметилвиолановой кислоты. 1. При метилировании серебряной соли диметилвиолановой кислоты (X), по методике Лифшица [3], образуется метиловый эфир (XI) с т. пл. 91—92° (из смеси хлороформа и гептана). При действии избытка гидроксиламина в водном растворе метиловый эфир (XI) дает монометиловый эфир триоксима (XII) с т. пл. 220—221° с разложением (из метанола). Найдено: N 19,44; 19,51 %. $C_9H_{15}O_3N_3$. Вычислено: N 19,71 %.

2. К эфирному раствору диазометана, приготовленному из 2 *г* нитрозометилмочевины, при охлаждении льдом прибавили 3 *г* диметилвиолановой кислоты. После стояния в течение часа при комнатной температуре раствор промыт разбавленной содой и упарен в вакууме досуха. Из частично закристаллизовавшегося осадка, кроме 0,2 *г* метилового эфира (XI), не удалось выделить каких-либо других индивидуальных продуктов.

3. К раствору 1,1 *г* едкого кали в 20 *мл* метанола добавили 3,1 *г* диметилвиолановой кислоты и затем 3 *г* йодистого метила. Смесь кипятили с обратным холодильником до исчезновения синего окрашивания калиевой соли диметилвиолановой кислоты (~15 мин.). После упаривания раствора в вакууме остаток обработали водой и экстрагировали эфиром. Получено 2,5 *г* некристаллизующегося масла, из которого не удалось выделить каких-либо индивидуальных продуктов.

Гидролиз диметилвиолановой кислоты. Смесь 1,5 *г* диметилвиолановой кислоты и 20 *мл* разбавленной (1 : 2) соляной кислоты кипятили с обратным холодильником в течение 15 мин. После упаривания в вакууме досуха остаток обработали ацетоном, а выпавший хлористый аммоний (0,3 *г*) отфильтровали. Аналогично проходит омыление метилового эфира диметилвиолановой кислоты (XI).

Нитрозирование 2-метилдигидрорезорцина (XIX). К раствору натриевого производного 2-метилдигидрорезорцина (XIX), приготовленному из 5,5 *г* дикетона (т. пл. 208—209°) [10] и 2,5 *г* едкого натра в 30 *мл* воды, при 10—15° постепенно прибавили разбавленную (1 : 1) соляную кислоту до кислой реакции на конго. При этом выпало 2,2 *г* (31 %) 2-метил-2-нитрозодигидрорезорцина (XXI) с т. пл. 161—162° с разложением; белый порошок, трудно растворимый в органических растворителях. Найдено: С 54,31; 54,28; Н 5,38; 5,43 %; N 9,12; 9,26 %. $C_7H_9O_3N$. Вычислено: С 54,19; Н 5,16; N 9,03 %.

Маточный раствор, оставшийся после выделения нитрозопроизводного, упарили в вакууме досуха. Из остатка ацетоном экстрагировали 2,5 *г* масла, которое при стоянии частично закристаллизовалось. Получено 0,5 *г* ε-метил-ε-оксимино-δ-кетокапроновой кислоты (XXIII) с т. пл. 103—104° (из бензола). Найдено: С 48,28; 48,37; Н 6,31; 6,36; N 8,25, 8,14 %. $C_7H_{11}O_4N$. Вычислено: С 48,55; Н 6,36; N 8,09 %.

Гидролитическое расщепление 2-метил-2-нитрозодигидрорезорцина (XXI). К 0,3 *г* едкого кали в 2 *мл* воды и 2 *мл* диоксана при перемешивании добавили 0,3 *г* 2-метил-2-нитрозодигидрорезорцина (XXI). После стояния в течение 5 мин. при комнатной температуре раствор подкислили по конго разбавленной соляной кислотой и упарили в вакууме досуха. Из остатка ацетоном экстрагировали 0,2 *г* масла, которое при стоянии частично закристаллизовалось. Получено 0,07 *г* (23 %) вышеописанной ε-метил-ε-оксимино-δ-кетокапроновой кислоты (XXIII) с т. пл. 103—104° (из бензола).

Нитрозирование 2-этилдигидрорезорцина (XX). Нитрозирование 2-этилдигидрорезорцина (т. пл. 176—177°) [13] проводилось, как описано выше. Из 1,1 *г* диона (XX) получено 0,9 *г* (69 %) 2-этил-2-нитрозодигидрорезорцина (XXII) с т. пл. 147—148° с разложением; белый порошок,

трудно растворимый в органических растворителях. Найдено: C 56,48; 56,55; H 6,41; 6,44; N 8,42; 8,40%. $C_8H_{11}O_3N$. Вычислено: C 56,80; H 6,50; N 8,29%.

Аналогично метильному гомологу (XXI) при действии щелочи 2-этил-2-нитрозодигидрорезорцин (XXII) дает ε-этил-ε-оксимино-δ-кетокапроновую кислоту (XXIV) с т. пл. 108—109° (из бензола). Выход 30%. Найдено: C 51,21; 51,12; H 7,02; 7,14; N 7,58; 7,64%. $C_8H_{13}O_4N$. Вычислено: C 51,33; C 6,95; N 7,49%.

В заключение выражаем благодарность Ю. П. Егорову за ряд ценных советов при интерпретации ультрафиолетовых спектров.

ВЫВОДЫ

1. Изучены ультрафиолетовые спектры продуктов нитрозирования димедона, дигидрорезорцина и ацетилацетона в нейтральном, кислом и щелочном спиртовых растворах, а также ультрафиолетовые спектры триоксимов (VIII) и (IX), метилового эфира диметилвиолановой кислоты (XI) и его диоксима (XII).

2. На основании ультрафиолетовых спектров и химических свойств сделан вывод о том, что продукты нитрозирования дигидрорезорцина и димедона в недиссоциированном состоянии существуют в оксимных формах (III) и (IV) и что диссоциация последних приводит к установлению равновесия между анионами оксимной (XVII) и, вероятно, нитрозоформы (XVIII). На том же основании для продукта нитрозирования ацетилацетона в свободном состоянии принято оксимное строение (XV), а для его натриевого производного — ионное нитрозостроение (XVI).

3. При нитрозировании 2-алкилпроизводных дигидрорезорцина (XIX) и (XX) получены 2-алкил-2-нитрозодигидрорезорцины (XXI) и (XXII), подвергающиеся расщеплению при действии разбавленной щелочи до соответствующих ε-алкил-ε-оксимино-δ-кетокапроновых кислот (XXIII) и (XXIV).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Takaki, Y. Nagase, J. Pharm. Soc. Japan. 58, 430 (1938); Chem. Abstrs. 32, 6633 (1938).
2. P. Haas, J Chem. Soc. 91, 1437 (1907).
3. J. Lifschitz, Ber. 46, 3233 (1913).
4. E. C. C. Baly, E. G. Marsden, A. W. Stewart, J. Chem. Soc. 89, 970 (1906).
5. К. Бауер, Анализ органических соединений, Химиздат, М., 1953, стр. 133.
6. V. Richter, Organic chemistry, v. I, 1944, стр. 406.
7. W. R. Dunstan, E. Goulding, J. Chem. Soc. 79, 630 (1901).
8. А. Гиллем и Е. Штерн, Электронные спектры поглощения органических соединений, 1957, стр. 83 и 153.
9. W. Theilacker, W. Schmid, Liebigs Ann. Chim. 570, 15 (1950).
10. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1952, 300.
11. W. Dieckmann, Ber. 33, 579 (1900).
12. L. Wolff, Liebigs Ann. Chim. 325, 139 (1902).
13. H. Stetter, W. Dierichs, Ber. 85, 61 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

И. Н. НАЗАРОВ, Н. А. КРАВЧЕНКО и Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ ИЗОПРЕНА НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

СООБЩЕНИЕ 1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ИЗОПРЕНА НА ОСНОВЕ АЦЕТИЛЕНА

Каталитическому синтезу изопрена посвящено сравнительно небольшое число работ. Особый интерес из них представляют попытки получения изопрена непосредственно каталитической конденсацией непредельных углеводородов, содержащихся в промышленных и природных нефтяных газах [1, 2]. Наиболее интересен путь синтеза изопрена путем непосредственного присоединения пропилена к ацетилену

$$C_3H_6 + CH \equiv CH \rightarrow C_5H_8$$

Возможность синтеза изопрена этим путем была впервые показана Бертело [3] в 1901 г., получившим изопрен при пропускании смеси равных объемов ацетилена и пропилена через фарфоровую трубку при 500°. Дальнейшую разработку этот метод получил в трех патентных заявках 1912—1920 гг. [4—6].

Конденсация ацетилена с пропиленом проводилась в проточной системе при 300—450° и повышенном давлении (10 *атм*) в присутствии катализаторов: кремневая или титановая кислота [4], окислы и гидроокиси щелочных и щелочноземельных металлов и оксихлориды [5, 6]. Лучшие результаты были получены с безводными щелочами, а также с молибденовой кислотой. Для уменьшения парциального давления ацетилена эквимолекулярная смесь реагентов разбавлялась азотом, углекислотой или парами углеводородов. За проход образовывалось до 3—8% диолефина C_5H_8 с т. кип. 36—37°. При рецикле выход продукта мог быть увеличен до 85%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакции проводились на проточной лабораторной установке, обычно применяемой при каталитических работах. Реактором служила кварцевая трубка диаметром 16 *мм*, передняя половина которой была заполнена кварцевыми бусами для прогревания поступающих газов. Скорость поступления исходных газов в реактор измерялась реометрами. Выходящие из реактора газы после охлаждения в водяном холодильнике поступали в ловушку, охлаждаемую твердой углекислотой, а затем проходили через газовые часы, поставленные на выходе. Температура печи удерживалась с точностью до 0,5° в течение всего опыта.

Применялись следующие исходные вещества. Технический ацетилен 98%-ной чистоты очищался концентрированной серной кислотой. Технический пропилен, содержащий 76,8% пропилена, 1,03% изобутилена, 8,8% этилена и 13,4% предельных углеводородов, осушался в трех колонках с хлористым кальцием и силикагелем. В ряде опытов применялся пропилен, полученный дегидратацией над окисью алюминия изопропилового спирта, с содержанием 99,29% пропилена (все анализы проводились

на газоанализаторе ВТИ). Азот очищался от кислорода пропусканием над восстановленной медью при 300° или пропусканием через три колонки с насыщенным раствором хлористого аммония в концентрированном аммиаке в присутствии медных стружек и далее — через склянки с 50%-ной и концентрированной серной кислотой.

Методика проведения опытов заключалась в следующем. Катализаторы, помещенные в реактор, активировались в токе сухого воздуха при 450°. Затем температура снижалась до температуры опыта; система промывалась азотом, и в реактор из испарителя подавалась смесь газов, дозируемых при помощи реометров. Продукты реакции частично конденсировались в приемнике, охлаждаемом водой, и в ловушке, охлаждаемой твердой углекислотой. Количество неконденсирующихся газов замерялось при помощи газовых часов; состав анализировался на газоанализаторе ВТИ. По окончании опыта конденсат в ловушке, соединенной с газовыми часами, медленно доводился до комнатной температуры. Все жидкие продукты соединялись и фракционировались на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. В ряде случаев проводился химический анализ отдельных фракций (реакции на ацетиленовую связь, на двойную связь, на диеновые углеводороды и на жирно-ароматические углеводороды). Катализаторы регенерировались в условиях активации.

Катализаторами служили окислы, соли и кислоты как в чистом виде, так и на носителях. В качестве носителей применялись кизельгур, пемза, активированный уголь, окись алюминия и силикагель. Наиболее эффективным оказался силикагель. Силикагель очищался двукратной обработкой при нагревании с концентрированной азотной кислотой, промывкой разбавленной азотной кислотой и затем водой до нейтральной реакции.

Применялись следующие силикагели: силикагель марки КСК с удельной поверхностью 120 $м^2/г$ (средний радиус пор 55Å), мелкопористый силикагель с удельной поверхностью 380 $м^2/г$ (средний радиус пор 11Å) и щелочной кремнегель с удельной поверхностью 120 $м^2/г$, полученный действием $5N$ HCl на растворимое стекло ($d = 1{,}40$). Нами было исследовано большое число катализаторов, получение которых было признано целесообразным на основании изучения патентных данных для этих и аналогичных процессов [5], но только часть из них обладала определенной активностью и стабильностью в конверсии ацетилена и пропилена (катализаторы 1—14, табл. 1). Методики приготовления приводятся только для этих катализаторов, активных в конденсации пропилена с ацетиленом.

Катализатор 1: $Fe_2O_3 + MoO_3/SiO_2$. Силикагель (марки КСК) пропитан насыщенным водным раствором молибдата аммония, избыток раствора слит, силикагель высушен при 110°. Препарат кипятился 10 мин. в 5%-ном растворе $Fe(NO_3)_3$, сушился и прокаливался при 550°. Аналогичным образом были приготовлены катализаторы 2—7. Катализатор 2: $CoO + MoO_3/SiO_2$; катализатор 3: $SnO + MoO_3/SiO_2$; катализатор 4: $TiO_2 + MoO_3/SiO_2$; катализатор 5: $CuO + MoO_3/SiO_2$; катализатор 6: $MgO + MoO_3/SiO_2$; катализатор 7: $CaO + MoO_3/SiO_2$.

При приготовлении этих катализаторов кобальт и медь вводились в виде азотнокислых солей; олово — в виде хлористого олова; титан — в виде сульфата с последующим гидролизом водным аммиаком; магний и кальций — в виде азотнокислых солей. В ряде случаев применялся алюмосиликатный катализатор промышленного типа, в дальнейшем называемый «АСК», который имел по данным спектроскопического анализа состав: алюмосиликат с добавками окислов Mg 0,1—10%, Ti 0.01—1%, Cu 0,001—0,1%, Fe 0,001—0,1%, следы Zr, Ga, Mn при отсутствии Ca. Sn, Bi, As, Sb, Ag, Cr, Ni, Co, Zn, Pb, Mo,

Катализатор 8: MoO_3/АСК. Катализатор готовился пропиткой насыщенным раствором $(NH_4)_2MoO_4$ алюмосиликатного катализатораа АСК,

избыток раствора сливался, катализатор высушивался при 110° и прокаливался при 550° в токе воздуха. Катализатор 9: WO_3/SiO_2 готовился следующим образом. Раствор вольфрамата натрия подкислялся соляной кислотой, осадок промывался, обрабатывался 10%-ным раствором хлористого аммония и декантировался до отсутствия реакции на натрий. Осадок растворялся в 25%-ной NH_4OH и использовался двояким образом. По первому методу путем концентрирования раствора выделялся осадок, который растворялся в водном растворе метиламина и этим раствором пропитывался силикагель сначала на холоду в течение суток, а затем при 100° 1 час. По второму методу аммиачный раствор концентрировался в вакууме и затем использовался для пропитки силикагеля. Катализатор 10: WO_3/АСК получался аналогично.

Катализатор 11: $TiO_2 + WO_3$/АСК получался следующим образом. Катализатор 10 прокален и обработан раствором сульфата титана такой концентрации, при которой начинается гидролиз. Избыток раствора слит, добавлен раствор аммиака, осадок промыт водой до отсутствия сульфатионов и прокален при 500° в токе воздуха.

Катализатор 12: $WO_3 + TiO_2$/АСК приготовлен так: катализатор АСК обработан при кипячении раствором сульфата титана такой же концентрации, как и в предыдущем случае, промыт 2 раза водой, нагрет в растворе вольфрамата аммония, подкислен HCl, высушен и прокален, как обычно.

Катализатор 13: CaO/SiO_2 готовился пропиткой силикагеля концентрированным раствором ацетата кальция с последующим прокаливанием при 450°.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитическая конденсация ацетилена с пропиленом. Согласно данным патента [5] было проверено действие на смесь ацетилена и пропилена чистой окиси молибдена, которая, как и некоторые другие окислы, перечисленные ниже, без носителя оказалась неактивной и не вызывала взаимодействия газов. Однако нанесенная на Al_2O_3 или SiO_2 окись молибдена способствовала образованию жидких продуктов конденсации (с т. кип. выше 20°). Стабилизация этого катализатора была достигнута добавлением Fe_2O_3, CoO, TiO_2 [5], CaO и SnO. Все эти добавки увеличивали продолжительность работы катализатора без регенерации и снижали углеобразование. По аналогии с MoO_3 был проверен ряд контактов на основе окиси вольфрама. Эти катализаторы, из всех испытанных, оказались наиболее активными, а наилучшие результаты по длительности работы были получены при добавлении к ним небольшого количества TiO_2. Результаты наиболее характерных опытов приведены в табл. 1.

Некоторую активность обнаружил катализатор 13: CaO/SiO_2, (табл. 1, опыт 28), однако конверсия была незначительной и активность катализатора быстро снижалась. Практически неактивными, вопреки патентным данным, оказались: KOH в чистом виде, на пемзе или на окиси алюминия, а также окислы цинка и титана на силикагеле.

Почти во всех случаях катализаторы оказались активными только на носителях и, особенно, на Al_2O_3 и SiO_2 (большой разницы в действии последних не обнаружено). Другие носители, такие как активированный уголь, пемза, окись магния, кизельгур, в изученных условиях оказались совершенно непригодными. Следует отметить, что использованный в качестве носителя алюмосиликатный катализатор АСК вызывал образование жидких продуктов с выходом 3—8%, но, будучи активирован солями молибдена или вольфрама, становился значительно активнее.

Некоторые изменения в приготовлении катализаторов обычно или не сказывались, или влияли несущественно. Заметное влияние оказывало

лишь значительное разбавление соли, которой пропитывался носитель (сравни опыты 24 и 25 табл. 1), а также очередность пропитки тем или иным веществом в случае двухкомпонентных пропиток: например катализатор 11 ($TiO_2 + WO_3$/АСК) и катализатор 12 ($WO_3 + TiO_2$/АСК) (табл. 1).

Таблица 1

Конденсация ацетилена с пропиленом

Номер опыта	Номер катализата	Катализатор	Состав газа (объемн.) C_2H_2	C_3H_6	N_2	Температура в °C	Время контакта в сек.	Выход жидкого продукта в %	Примечание
1	1	$Fe_2O_3 + MoO_3/SiO_2$	1	1	—	350	4,2	20,4	
2	1	То же	1	1	—	450	3,5	22,3	
3	1	» »	1	1	—	450	1,7	18,8	
4	1	» »	1	1	2	355	2,1	12,0	
5	1	» »	1	1	—	210	5	2,9	
6	2	$CoO + MoO_3/SiO_2$	1	1	—	450	3,5	22,0	
7	2	То же	1	4	—	450	1,4	5,7	
8	2	» »	—	1	1	450	3,5	—	Катализата не получено
9	2	» »	1	—	1	450	3,5	42,2	
10	3	$SnO + MoO_3/SiO_2$	1	1	—	450	2,8	15,6	
11	4	$TiO_2 + MoO_3/SiO_2$	1	1	—	450	2,8	18,4	
12	5	$CuO + MoO_3/SiO_2$	1	1	2	350	2,1	~5	
13	6	$MgO + MoO_3/SiO_2$	1	1	—	350	2,1	6,3	Через 40 мин. катализатор потерял активность
14	7	$CaO + MoO_3/SiO_2$	2	2	1	450	1,4	18,4	
15	8	MoO_3/АСК	1	1	—	210	5	2,4	
16		То же	1	1	—	350	4,2	13,4	
17		» »	1	1	—	450	3,5	20,2	
18	9	WO_3/SiO_2	1	1	—	450	1,7	40,5	
19		То же	1	1	—	350	2,1	17,8	
20		» »	1	3	—	450	1,7	9,5	
21		» »	1	1	2	450	0,9	33,3	
22		» »	1	—	1	450	1,7	63,6	
23		» »	—	1	1	450	1,7		Катализата не получено
24	10	WO_3/АСК	1	1	—	450	1,7	12,1	Пропитка вольфраматом натрия 1 : 100
25		То же	1	1	—	450	1,7	20,5	Пропитка концентр. раствором вольфрамата натрия
26	11	$TiO_2 + WO_3$/АСК	1	1	—	450	1,7	14,1	
27	12	$WO_3 + TiO_2$/АСК	1	1	—	450	1,7	22,4	(ср. табл. 2)
28	13	CaO/SiO_2	1	1	—	450	3,5	3,6	
29	14	АСК	1	1	1	450	1,2	11,3	

Была найдена минимальная температура, равная 210°, при которой начинается процесс конденсации ацетилена и пропилена в присутствии наиболее энергичных катализаторов — промотированных окислов вольфрама и молибдена (табл. 1, опыты 5 и 15). При этой температуре получалось наименьшее количество тяжелых продуктов реакции, однако конверсия была лишь порядка 2,5—3%. Оптимальная температура составляла 350—450°, причем с повышением температуры конверсия в жидкие продукты возрастала на вольфрамовом катализаторе до 40% (табл. 1, опыт 18), но при 450° и особенно выше наблюдалось сильное углеобразование, что приводило к снижению активности катализатора. Уменьшение времени контакта τ за счет большей скорости пропускания газов с 3,5 до 1,7 сек. уменьшило конверсию с 22,3 до 18,8% (табл. 1, опыты 2 и 3), однако при этом увеличилось количество легких фракций в катализате. Так же примерно сказывалось уменьшение времени контакта за счет разбавления исходной смеси газов азотом (табл. 1,

опыт 1 и 4). Влияние изменения состава исходной смеси газов на выход жидких продуктов конденсации можно проследить на опытах, сведенных в табл. 2.

Условия проведения опытов были подобраны таким образом, чтобы, во-первых, состав газовой смеси легко можно было сопоставить с составом

Таблица 2

Влияние изменения состава исходной смеси газов на выход жидких продуктов

Катализатор 12 ($WO_3 + TiO_2$/АСК)

Номер опыта	Состав газа (объемн.)			Температура в °С	τ в сек.	Выход жидких продуктов в %
	C_2H_2	C_3H_6	N_2			
1	1	—	1	450	1,7	28,3
2	—	1	1	450	1,7	10,2
3	1	1	—	450	1,7	22,4
4	1	3	—	450	1,7	12,0
5	1	1	2	450	1,7	19,6

обычно применявшейся смеси ацетилена и пропилена 1 : 1; во-вторых, чтобы при изменениях в соотношении газов время контакта смеси с катализатором было постоянным. При обычной газовой смеси, содержащей 50% ацетилена и 50% пропилена (опыт. 3, табл. 2), конверсия составляла 22,4%; при замене пропилена на азот, т. е. когда над катализатором пропускался ацетилен в той же концентрации, конверсия повышалась до 28,3% (опыт 1). Если же отношение ацетилена к пропилену было 1 : 3, т. е. на 25% ацетилена приходилось 75% пропилена, то образование жидких продуктов резко снижалось до 12,0% (опыт 4). Однако, если на те же 25% ацетилена приходилось пропилена всего 25%, а остальную часть газа составлял азот (опыт 5), то конверсия была близка к случаю, когда соотношение углеводородов было тем же, 1 : 1, но без разбавления азотом (опыт 3). Разбавленный азотом один пропилен показывал наиболее слабое превращение — 10,2% (опыт 2). Отсюда следует, что пропилен, претерпевая изменения над катализатором, в то же время пассивирует его. Такое же пассивирование наблюдалось и со всеми другими катализаторами. Следует заметить, что один пропилен без ацетилена ни над каким другим катализатором не изменялся.

Основным методом исследования катализатов была разгонка. Дистиллат разделялся на пять фракций: до 40°, 40—70°, 70—79°, 79—81° и 81—140°. Фракции с т. кип. до 40° и 40—70° при реакции с малеиновым ангидридом ни в одном случае не обнаружили наличия, соответственно, изопрена и пиперилена. Фракция с т. кип. 79—81° представляла собой чистый бензол, определенный по температурам кипения и плавления и по показателю преломления. Фракция с т. кип. 81—140° содержала толуол и ксилолы. Наличие последних показано окислением и выделением бензойной и фталевых кислот. Для этого 2 *мл* фракции с т. кип. 108,8—109,0° (табл. 1, опыт 4), 9 *г* $KMnO_4$ и 20 *г* 10%-ного раствора KOH кипятились 8 час. К смеси добавлено 3—4 капли метанола, осадок отфильтрован, фильтрат подкислен и выделено 0,9 *г* кристаллов с т. пл. 119—121°. Смешанная проба с бензойной кислотой не обнаружила депрессии. В аналогичных условиях окислено 2 *мл* фракции с т. кип. 84—145° (табл. 1, опыт 25). Получено 0,12 *г* бензойной кислоты, 0,195 *г* *о*-фталевой кислоты, идентифицированной через *о*-фталанил, 0,21 *г* *m*-фталевой кислоты и 0,05 *г* терефталевой кислот, идентифицированных через диметиловые эфиры.

В табл. 3 приведены результаты фракционировки некоторых типичных катализатов. Исследование катализатов показало, что во всех

Таблица 3

Влияние изменения условий конденсации на состав катализата в процентах

Состав катализата	Катализатор 1 (Fe_2O_3+ $+MoO_3/SiO_2$)	Катализатор 9 (WO_3/SiO_2)		Катализатор 10 (WO_3/АСК)
	$C_2:C_3:N_2=$ $=1:1:2$	$C_2:C_3=1:1$	$C_2:C_3=1:3$	$C_2:C_3=1:1$
Фр. I до 40°	6,0	7,9	11,2	3,8
Фр. II 40—70°	2,2	10,0	7,0	1,5
Фр. III 70—79°	4,0	3,5		11,9
Фр. IV 79—81°	36,2	32,2	34,4	24,7
Фр. V 81—140°	18,2	26,0	8,0	16,8
Остаток	33,4	20,4	39,4	41,3

изученных случаях каталитического превращения смеси ацетилена и пропилена катализат качественно не менялся; изменялись лишь соотношения между отдельными фракциями. Постоянно образуются бензол, толуол, *o*-, *m*- и *p*-ксилолы, причем бензол составляет около трети катализата и является главным продуктом реакции.

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что наибольшее количество легких фракций дает катализатор 9: WO_3/SiO_2, а наименьшее — катализатор 10: WO_3/АСК. Возможно, что применением давления, снижением температуры и дальнейшим подбором условий, применяя один из выработанных катализаторов, например катализатор 9, можно добиться сдвига реакции в сторону образования легких фракций, когда ацетилен с пропиленом в результате элементарной реакции образуют молекулу изопрена. Определение удельной поверхности силикагелей и распределения пор по радиусам было произведено в МГУ А. Е. Агрономовым, за что авторы выражают ему благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Исследована возможность каталитической конденсации при атмосферном давлении ацетилена с пропиленом в изопрен.
2. Исследованные катализаторы вызывали конденсацию реагентов с образованием главным образом ароматических углеводородов. Изопрена, а также пиперилена в продуктах конденсации в исследованных условиях обнаружено не было.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 7.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. C. H. Holder, N. J. Crauford, Амер. пат. 2388916 (13. 11. 1945).
2. B. W. Ipatiev, H. Pines, Амер. пат. 2410445 (25. 11. 1942).
3. M. Berthelot, Compt. rend. 132, 599 (1901); Ann. Chim. Phys. (4), 9, 466; (5), 10, 786.
4. Germ. Anmeld, Герм. пат. 21963 (24.5.1912); Frdl. 11, 829.
5. Plauson's Forsch. Inst., Герм пат. 338030 (24.4. 1918); Frdl. 13, 633.
6. H. Plauson, J. A. Vielle, Англ. пат. 156116 (30. 12. 1920); Chem. Abstrs 15, 1727 (1921).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

М. М. ШЕМЯКИН, Г. А. РАВДЕЛЬ, Е. С. ЧАМАН, Ю. Б. ШВЕЦОВ, Е. И. ВИНОГРАДОВА, Р. Г. ВДОВИНА, К. М. ЕРМОЛАЕВ и Э. М. БАМДАС

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ САРКОМИЦИНА И ЕГО АНАЛОГОВ

СООБЩЕНИЕ 4. ИЗУЧЕНИЕ ПУТЕЙ СИНТЕЗА САРКОМИЦИНА И ЕГО АНАЛОГОВ *

Ранее нами была предпринята попытка синтеза саркомицина (I), исходя из циклопентанон-3-карбоновой кислоты. В результате этих исследований был получен не сам саркомицин, а его структурный изомер (II) [2]; см. также [3]

CH_2= COOH; O (I) — COOH; O; CH_2 (II)

Продолжая изучение возможных путей синтеза саркомицина и его аналогов, мы решили использовать в качестве исходного соединения 2-метилциклопентанон-3-дикарбоновую-1,1 кислоту (III), которую предполагали превратить (бромированием в положение 2 с последующим отщеплением HBr) в 2-метиленциклопентанон-3-дикарбоновую-1,1 кислоту (V). На основании данных Кори [4] о способности производных β,γ-ненасыщенных дикарбоновых кислот декарбоксилироваться с сохранением β,γ-ненасыщенной системы представлялось возможным синтезировать саркомицин (I) путем декарбоксилирования кислоты (V)

CH_3, COOH, COOH, O (III) → Br, CH_3, COOH, COOH, O (IV) → CH_2=, COOH, COOH, O (V) → CH_2=, COOH, O (I)

Однако получить дикислоту (V) нам не удалось, так как отщепление HBr от бромкислоты (IV) даже в очень мягких условиях происходит

* Предварительные результаты исследований кратко изложены в сообщении 3 [1].

сопряжено с декарбоксилированием, причем образуется соединение (VI) с двойной связью в цикле.

(IV) → (VI)

Чтобы избежать декарбоксилирования в момент образования метиленовой группы, вместо дикислоты (III) был взят ее диэтиловый эфир (VII), но в этом случае возникли большие трудности при выделении и очистке соответствующего непредельного соединения, которое представляло собой легко полимеризующееся масло, не перегоняющееся даже в высоком вакууме. Это обстоятельство побудило нас вести дальнейшие исследования не с самими кетонами, а с их семикарбазонами, что позволило работать с хорошо кристаллизующимися и легко характеризуемыми веществами *.

Бромированием семикарбазона диэтилового эфира 2-метилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (VIII) и последующим отщеплением HBr был получен семикарбазон диэтилового эфира 2-метиленциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (X), но нам не удалось осуществить простой переход от этого соединения к семикарбазону саркомицина путем омыления карбэтоксильных групп и декарбоксилирования образующейся дикислоты. При омылении диэфира (X) в качестве единственного продукта реакции был выделен семикарбазон этилового эфира 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой кислоты (XI), так как одновременно с омылением первой карбэтоксильной группы происходит декарбоксилирование, сопровождающееся миграцией семициклической двойной связи в цикл.

(VII) $\xrightarrow{NH_2NHCONH_2}$ (VIII) $\xrightarrow{Br_2}$ (IX) $\xrightarrow{Et_3N}$ (X) $\xrightarrow{(OH')}$ (XI)

где $X = NNHCONH_2$.

В упомянутой выше работе Кори было показано, что у моноамида β,γ-ненасыщенной дикарбоновой кислоты (А) двойная связь при декарбоксилировании мигрирует в α,β-положение в меньшей степени, чем у соответствующего кислого эфира (Б)

$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)(COOH)CONH_2$ (А)

$CH_2=C(CH_3)-C(CH_3)(COOH)COOEt$ (Б)

* Одновременно нами была изучена возможность отщепления семикарбазидной группы у семикарбазонов сходного строения, и показано, что их гидролиз может быть успешно осуществлен действием 8—10%-ного раствора HCl в CH_3COOH при 18—20° в присутствии воды.

В связи с этим представлялось желательным подвергнуть омылению и декарбоксилированию не диэфир (X), а амидоэфир (XVI). С этой целью нами был получен семикарбазон амида 1-карбэтокси-2-метилциклопентанон-3-карбоновой кислоты (XIV), который мы пытались затем превратить в непредельное соединение в условиях синтеза диэфира (X). Однако мы не смогли получить в чистом виде семикарбазон амида 1-карбэтокси-2-метиленциклопентанон-3-карбоновой кислоты (XVI); выделенное вещество всегда содержало 30—40% полимера.

CH_3, COOEt, COOEt, X (VIII) $\xrightarrow{(OH')}$ CH_3, COOEt, COOH, X (XII) $\xrightarrow[Et_3N]{ClCH_2CN}$ CH_3, COOEt, $COOCH_2CN$, X (XIII) $\xrightarrow{NH_3}$

$\rightarrow$ CH_3, COOEt, $CONH_2$, X (XIV) $\xrightarrow{Br_2}$ CH_3, Br, COOEt, $CONH_2$, X (XV) $\xrightarrow{Et_3N}$ $CH_2=$, COOEt, $CONH_2$, X (XVI)

где $X = NNHCONH_2$.

Изучение свойств бромпроизводного (IX) и непредельного диэфира (X) показало, что эти соединения способны к ряду интересных превращений, которые открывают путь к получению не только самого саркомицина, но и разнообразных его аналогов. Так, при действии на бромпроизводное (IX) водой образуется семикарбазон диэтилового эфира 2-метилциклопентанол-2-он-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XVII), омылением которого до дикислоты (XVIII) и декарбоксилированием последней был получен семикарбазон 2-метилциклопентанол-2-он-3-карбоновой кислоты (XIX) *

CH_3, Br, COOEt, COOEt, X (IX) $\xrightarrow{H_2O}$ CH_3, OH, COOEt, COOEt, X (XVII) $\xrightarrow{(OH')}$

$\rightarrow$ CH_3, OH, COOH, COOH, X (XVIII) $\rightarrow$ CH_3, OH, COOH, X (XIX)

где $X = NNHCONH_2$.

Что касается непредельного диэфира (X), то прежде всего нами была изучена его способность к реакциям присоединения по двойной связи (галоидов, аминов, сероводорода). Присоединением двух атомов брома к диэфиру (X) был получен дибромид (XX), в котором один атом брома (в положении 2) чрезвычайно подвижен. При действии CH_3OH или воды он легко обменивается на метоксильную или гидроксильную группу,

* Подобно тому, как бромкислота (IV) при нагревании в воде сопряженно отщепляет CO_2 и HBr, оксикислота (XVIII) при нагревании в солянокислой среде теряет CO_2 и H_2O, одновременно отщепляя и семикарбазидную группу. В результате в обоих случаях образуется одно и то же соединение (VI) с двойной связью в цикле.

причем образуется соответственно соединение (XXI) или (XXII); второе из них действием Et_3N может быть превращено в окись (XXIII). Безводные основания отщепляют от дибромида (XX) HBr, что приводит к образованию семикарбазона диэтилового эфира 2-бромметиленциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XXIV). Вследствие того, что в дибромиде (XX) атом брома в положении 2 обладает окислительной способностью, это соединение количественно окисляет на холоду KJ до свободного йода; однако выделить продукт восстановления дибромида не удается, так как реакция сопровождается отщеплением HBr и образованием диэфира (X)

где $X = NNHCONH_2$.

При попытке присоединить по двойной связи диэфира (X) вторичные амины мы столкнулись с некоторыми трудностями, связанными с плохой растворимостью этого вещества и его склонностью к полимеризации. Все же многочасовым встряхиванием суспензии непредельного соединения в водных растворах пиперидина или диметиламина при 22—25° нам удалось получить соответствующие амины (XXV) и (XXVI)

где $X = NNHCONH_2$.

Следовало ожидать, что, подобно другим аналогично построенным третичным аминам [2], полученные нами амины могут быть легко превращены щелочным расщеплением их четвертичных солей в соответствующие непредельные соединения. Действительно, при обработке амина

(XXVI) Me_2SO_4 в присутствии $NaHCO_3$ был получен с высоким выходом диэфир (X)

$(CH_3)_2NCH_2$–C(COOEt)(COOEt) (XXVI) $\xrightarrow{Me_2SO_4}$ $(CH_3)_3\overset{+}{N}CH_2$–C(COOEt)(COOEt) $MeSO_4^-$ $\xrightarrow{NaHCO_3}$ $CH_2=$C(COOEt)(COOEt) (X)

где X = $NNHCONH_2$.

Отсюда возникла возможность синтеза саркомицина (I) из аминов типа (XXV—XXVI) путем их омыления, декарбоксилирования и последующего создания метиленовой группировки. Результаты наших исследований в этом направлении публикуются в следующем сообщении.

Наконец следует отметить возможность присоединения сероводорода по двойной связи диэфира (X); образующееся сульфгидрильное соединение (XXVII) легко окисляется йодом в соответствующий дисульфид (XXVIII), омылением которого водным раствором $Ba(OH)_2$ была получена кислота (XXIX)

$CH_2=$C(COOEt)(COOEt) (X) $\xrightarrow{H_2S}$ $HSCH_2$–C(COOEt)(COOEt) (XXVII) $\xrightarrow{J_2}$

$\rightarrow$ $[-SCH_2$–C(COOEt)(COOEt)$]_2$ (XXVIII) $\xrightarrow{Ba(OH)_2}$ $[-SCH_2$–C(COOH)(COOH)$]_2$ (XXIX)

где X = $NNHCONH_2$.

Этот путь может быть использован для синтеза серусодержащего аналога саркомицина, ранее полученного [5] действием сероводорода на саркомицин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **2-Метилциклопентанон-3-дикарбоновая-1,1 кислота (III).** 628 *г* этилового эфира 2-метилциклопентанон-3-трикарбоновой-1,1,4 кислоты [6] нагревают 12 час. при 96—100° с 4,4 *л* 20%-ной HCl, спустя 5—6 час. холодильник отъединяют через каждый час на 15—20 мин. для удаления образующегося спирта. По окончании гидролиза раствор нагревают с углем, фильтруют и упаривают в вакууме при 40—45° до появления осадка, который после охлаждения отфильтровывают; операцию упари-

вания маточника и отделения осадка повторяют еще дважды *. Общий выход дикислоты (III) 180 *г* (48%); т. пл. (с разл.) 166—168° (из 20%-ной HCl). Найдено: C 51,87; H 5,36%. $C_8H_{10}O_5$. Вычислено: C 51,61; H 5,43%.

2. **2-Метил-2-бромциклопентанон-3-дикарбоновая-1,1 кислота (IV).** 11,4 *г* дикислоты (III) растворяют при 75° в 35 *мл* ледяной CH_3COOH. К охлажденному до 20° раствору прибавляют 9,8 *г* брома в 5 *мл* ледяной CH_3COOH с такой скоростью, чтобы температура не повышалась. Перемешивание продолжают еще 15 мин., затем осадок отфильтровывают и промывают 4 *мл* ледяной CH_3COOH. Получают 12,0 *г* кислоты (IV) с т. пл. 148—149° (с разл.): из фильтрата после упаривания выделяют еще 0,5 *г* вещества. Выход 76%. После перекристаллизации из ледяной CH_3COOH т. пл. 157—158° (с разл.). Вещество хорошо растворимо в воде. В водном растворе бром количественно оттитровывается по Фольгарду. Найдено: C 36,40; H 3,33; Br 29,88%. $C_8H_9O_5Br$. Вычислено: C 36,25; H 3,42; Br 30,18%.

0,11 *г* бромкислоты (IV) растворяют в 1 *мл* воды, нагретой до 80°. При охлаждении выпадает кислота (VI). Выход 0,05 *г* (86%); т. пл. 174—175° [7]. Кислота (VI) получается и при действии на бромкислоту (IV) диэтиламина или хинолина, а также при нагревании в диметилфталате до 120°.

Семикарбазон, полученный из кислоты (VI), постепенно темнеет выше 200° и к 240—260° становится черным. Найдено: C 48,82; H 5,11%, *M* (определен титрованием) 201. $C_7H_{10}ON_3 \cdot COOH$. Вычислено: C 48,72; H 5,57%, *M* 197.

Нагреванием (70—75°, 5 мин.) 0,2 *г* семикарбазона с 1 *мл* концентрированной HCl и 1 *мл* ледяной CH_3COOH получают кислоту (VI) с выходом 56%.

3. **Диэтиловый эфир 2-метилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (VII) и его семикарбазон (VIII).** 100 *г* дикислоты (III), 600 *мл* абсолютного спирта и 66 *мл* концентрированной H_2SO_4 кипятят 8 час. Раствор упаривают в вакууме до половины объема, остаток выливают в 1 *л* ледяной воды и выделившееся масло экстрагируют эфиром (2 раза по 200 *мл*). Эфирный раствор промывают 5%-ным раствором $NaHCO_3$, водой и сушат Na_2SO_4. Эфир отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход диэфира (VII) 103 *г* (79%); т. кип. 156° (11 *мм*); n_D^{22} 1,4530. Найдено: C 59,66; H 7,17%. $C_{12}H_{18}O_5$. Вычислено: C 59,48; H 7,48%.

К раствору 33,5 *г* солянокислого семикарбазида и 41,7 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ в 155 *мл* воды прибавляют 72,7 *г* диэфира (VII) в 165 *мл* спирта. Выпавший осадок оставляют на 2 час. при 0°, отфильтровывают и промывают водой, спиртом и эфиром. Выход 86 *г* (96%); т. пл. 195—196° (из спирта). Найдено: C 52,52; H 7,06; N 14,14%. $C_{13}H_{21}O_5N_3$. Вычислено: C 52,16; H 7,03; N 14,03%.

4. **Диметиловый эфир 2-метилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты и его семикарбазон.** К 6 *г* дикислоты (III) в 30 *мл* CH_3OH прибавляют при 18—20° эфирный раствор CH_2N_2 до неисчезающего желтого окрашивания. Раствор выливают в 200 *мл* воды, эфирный слой отделяют, а водный слой экстрагируют 25 *мл* эфира. Объединенные эфирные экстракты промывают 8%-ным раствором $NaHCO_3$, водой и высушивают $CaCl_2$. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Выход диметилового эфира 5,2 *г* (75%): т. кип. 141° (10 *мм*); n_D^{18} 1,4638. Найдено: C 56,00; H 6,25%. $C_{10}H_{14}O_5$. Вычислено: C 56,06; H 6,58%.

---

* После упаривания последнего маточника остается масло, которое кипячением в течение 16 час. с 20%-ной HCl может быть превращено в 2-метилциклопентанон-3-карбоновую кислоту [6]; для ее характеристики были получены ранее не описанные метиловый эфир (т. кип. 97° при 10 *мм*; $n_D^{16,7}$ 1,4540), семикарбазон последнего (т. пл. 204—206° с разл.; из спирта) и семикарбазон амида (т. пл. 237—238° с разл.; из воды)

Семикарбазон. После перекристаллизации из спирта т. пл. 211—212° (с разл.). Найдено: С 48.83; Н 6,35; N 15.39%. $C_{11}H_{17}O_5N_3$. Вычислено: С 48,70; Н 6,31; N 15,48%.

5. Семикарбазон диэтилового эфира 2-метиленциклопентанон-3-дикарбоновой-1.1 кислоты (X). а) Получение. К перемешиваемой и охлаждаемой суспензии 120 *г* семикарбазона (VIII) в 120 *мл* ледяной CH_3COOH приливают раствор 20.2 *мл* брома в 40 *мл* CCl_4. Смесь перемешивают 10 мин., добавляют 200 *мл* охлажденного до 2—3° CCl_4, затем приливают по каплям 450 *мл* охлажденного до 2—3° Et_3N, после чего перемешивают еще 2.5 час. в присутствии 0.1 *г* гидрохинона (Br_2 и Et_3N прибавляют с такой скоростью, чтобы температура смеси не превышала 20°). Осадок отфильтровывают, промывают CCl_4 (три раза по 25 *мл*) и эфиром (25 *мл*). Высушенный осадок тщательно растирают с водой, спиртом и эфиром. Выход диэфира (X) 67.6 *г* (56%); т. пл. 207—209° (с разл.). Количественное определение двойной связи * показывает, что выделенное вещество содержит 99—100% непредельного соединения.

Диэфир (X) склонен к полимеризации при нагревании в растворе. Для очистки от полимера вещество быстро растворяют в кипящем спирте (1 : 20), раствор сейчас же охлаждают, а выпавший осадок тотчас отфильтровывают (при стоянии выпадает полимер). Найдено: С 52.45; Н 6,38; N 14.02%. $C_{13}H_{19}O_5N_3$. Вычислено: С 52.52; Н 6.44; N 14.13%.

б) Озонолиз. Раствор 22 *мг* диэфира (X) в 3 *мл* ледяной CH_3COOH озонируют при 20° в течение 30 мин. и выливают в суспензию 300 *мг* цинковой пыли в 10 *мл* воды. Смесь нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане и фильтруют еще горячей в раствор 21 *мг* димедона в 10 *мл* спирта. Раствор упаривают в вакууме до объема 20—23 *мл* и отфильтровывают осадок димедонового производного CH_2O.

6. Омыление семикарбазона диэтилового эфира 2-метиленциклопентанон-3-дикарбоновой-1.1 кислоты (X). Суспензию 1 *г* диэфира (X) в 20 *мл* CH_3OH встряхивают 24 час. с 6.7 *мл* 1 *N* NaOH при 18—20°. Получают 0.56 *г* вещества, которое при гидролизе концентрированной HCl (75—80°, 5 мин.) превращается в кислоту (VI). Полученное соединение по своим свойствам идентично семикарбазону (XI), описанному в опыте 7. Выход 74%; т. разл. 220—230°.

7. Семикарбазон этилового эфира 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой кислоты (XI). К смеси 5 *г* кислоты (VI) и 12 *мл* воды прибавляют раствор NH_3 до нейтральной реакции и 10%-ный раствор $AgNO_3$ до полноты осаждения Ag-соли. Осадок отфильтровывают, промывают водой и спиртом. Выход Ag-соли 7.8 *г* (88%). 7 *г* полученной соли встряхивают 6 час. с 20 *г* EtJ, осадок AgJ отфильтровывают и промывают эфиром, а фильтрат упаривают. Из оставшегося масла получают семикарбазон (XI). Выход 6.4 *г* (100%); т. разл. 220—230°. Найдено: С 53.33; Н 6,98%. $C_{10}H_{15}O_3N_3$. Вычислено: С 53,32; Н 6,71%.

8. Семикарбазон моноэтилового эфира 2-метилциклопентанон-3-дикарбоновой-1.1 кислоты (XII). Суспензию 10 *г* диэфира (VIII) в 100 *мл* CH_3OH и 18 *мл* H_2O встряхивают с 16.7 *мл* 2*N* NaOH 40 час. при 20°. Спирт отгоняют в вакууме при 25° и отфильтровывают 1.7 *г* исходного диэфира. При подкислении фильтрата HCl выпадает осадок моноэфира (XII). Выход 6.9 *г* (92%); т. пл. 167—168° с разл. (из спирта). Найдено: С 48.42; Н 6.34%. $C_{11}H_{17}O_5N_3$. Вычислено: С 48.71; Н 6.32%.

---

* Для определения двойной связи 0,2—0.25 *г* диэфира (X) растворяют в 10 *мл* ледяной CH_3COOH и быстро приливают 0,1 *N* раствор брома в ледяной CH_3COOH до неисчезающего желтого окрашивания. Избыток брома тотчас удаляют несколькими каплями 10%-ного раствора β-нафтола в ледяной CH_3COOH, затем прибавляют 0,5 *г* свежевысушенного KJ и оставляют в темноте при комнатной температуре. Параллельно ставят слепой опыт (10 *мл* ледяной CH_3COOH, 0,2—0,3 *мл* 0,1 *N* раствора брома, несколько капель раствора β-нафтола и 0,5 *г* KJ). Через 1,5 час. прибавляют 10 *мл* воды и оттитровывают йод 0,1 *N* $Na_2S_2O_3$ (ср. [8]).

Моноэфир (XII) нагревают в двукратном количестве хинолина 1 час при 135—140° и затем 10 мин. при 160°. Семикарбазон этилового эфира 2-метилциклопентанон-3-карбоновой кислоты образуется с выходом 60%; т. пл. 189—190° (из спирта). Найдено: С 53,12; Н 7,45%. $C_{10}H_{17}O_3N_3$. Вычислено: С 52,84; Н 7,59%.

9. Семикарбазон цианметилового эфира 1-карбэтокси-2-метилциклопентанон-3-карбоновой кислоты (XIII). 1 *г* моноэфира (XII), 0,6 *г* триэтиламина и 0,85 *г* $ClCH_2CN$ нагревают 2 часа при 60—65°, избыток реагентов отгоняют в вакууме, остаток многократно растирают с водой и эфир (XIII) отфильтровывают. Выход 1,08 *г* (94%); т. пл. 200—201° с разл. (из спирта). Найдено: С 50,40; Н 5,92%. $C_{13}H_{18}O_5N_4$. Вычислено: С 50,31; Н 5,84%.

10. Семикарбазон амида 1-карбэтокси-2-метилциклопентанон-3-карбоновой кислоты (XIV). Суспензию 0,5 *г* эфира (XIII) в 25 *мл* абсолютного спирта, содержащего 2,4 *г* NH_3, встряхивают 2 час. при 25°. Раствор упаривают в вакууме досуха, остаток растирают с эфиром и амидоэфир (XIV) отфильтровывают. Выход 0,3 *г* (69%); т. пл. 208—209° (из CH_3OH). Найдено: С 48,58; Н 6,74%. $C_{11}H_{18}O_4N_4$. Вычислено: С 48,87; Н 6,71%.

11. Семикарбазон амида 1-карбэтокси-2-метиленциклопентанон-3-карбоновой кислоты (XVI). К перемешиваемой суспензии 2 *г* амидоэфира (XIV) в 3 *мл* ледяной CH_3COOH прибавляют при 10—15° 1,2 *г* брома в 2 *мл* абсолютного CCl_4. При этом сначала все растворяется, а к концу бромирования выпадает белый осадок. К реакционной смеси при температуре не выше 10—12° прибавляют 7 *г* Et_3N в 7 *мл* абсолютного CCl_4, затем 0,05 *г* гидрохинона, и продолжают перемешивание при 10—12° 30 мин. и при 18—20° еще 1,5 часа. Осадок отфильтровывают, а фильтрат, состоящий из двух слоев, разделяют. Верхний слой, содержащий амидоэфир (XVI), растирают сначала со смесью эфира и CCl_4 (5 : 1), затем с эфиром до образования твердого вещества. Выход амидоэфира (XVI) 1,3 *г* (65%). После двукратного переосаждения из спирта эфиром т. пл. 187—190° (с разл.). Обычно выделенное вещество содержит только 60—70% непредельного соединения (определение двойной связи см. в опыте 5а). Найдено: С 49,66; Н 6,28; N 20,98%. $C_{11}H_{16}O_4N_4$. Вычислено: С 49,20; Н 6,01; N 20,88%.

12. Семикарбазон диэтилового эфира 2-метилциклопентанол-2-он-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XVII). К перемешиваемому при 18—20° раствору 10 *г* диэфира (VIII) в 40 *мл* ледяной CH_3COOH приливают по каплям раствор 5,35 *г* брома в 10 *мл* ледяной CH_3COOH. К реакционному раствору, содержащему диэфир (IX), постепенно прибавляют 80 *мл* воды и затем CH_3COONa до исчезновения минеральнокислой реакции. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход диэфира (XVII) 8,5 *г* (81%), т. пл. 160—161° (из спирта). Найдено: С 49,34; Н 6,80; N 13,31%. $C_{13}H_{21}O_6N_3$. Вычислено: С 49,51; Н 6,71; N 13,32%.

13. Семикарбазон 2-метилциклопентанол-2-он-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XVIII). 7 *г* диэфира (XVII), 25 *мл* CH_3OH и 23,3 *мл* 2*N* NaOH оставляют на 24 часа при 15—20°; при этом выпадает осадок Na-соли дикислоты (XVIII). Смесь подкисляют 1 *N* HCl, дикислоту (XVIII) отфильтровывают и промывают ледяной водой. Выход 5,06 *г* (88%); т. пл. 172° с разл. (из спирта). Найдено: С 41,50; Н 5,18; N 16, 03%. *M* (титрование) 254. $C_7H_{11}O_2N_3(COOH)_2$. Вычислено: С 41,70; Н 5,05; N 16,20%. *M* 259.

Нагревание дикислоты (XVIII) с концентрированной HCl или смесью концентрированной HCl и ледяной CH_3COOH (5—8 мин. при 75—85°) приводит к образованию кислоты (VI).

14. Семикарбазон 2-метилциклопентанол-2-он-3-карбоновой кислоты (XIX). 1 *г* дикислоты (XVIII) и 3 *мл* хинолина нагревают 25 мин. при 108—110°. Реакционную смесь охлаждают льдом, осадок отфильтровывают и промывают ледяной водой. Выход монокислоты (XIX) 0,32 *г* (38%); т. пл. 187—188° (из спирта). Найдено: С 44,83; Н 5,77; N 19,57%

M (титрование) 208. $C_7H_{12}O_2N_3 \cdot COOH$. Вычислено: C 44,64; H 6,08; N 19,52%. *M* 215.

15. Семикарбазон диэтилового эфира 2-бромметил-2-бромциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XX). К суспензии 5 *г* диэфира (X) в 200 *мл* CCl_4 при охлаждении до 5—7° прибавляют по каплям раствор 2,7 *г* брома в 30 *мл* CCl_4 и оставляют при 18—20° на 2 часа до обесцвечивания реакционной смеси. Образовавшийся осадок дибромида (XX) отфильтровывают и промывают CCl_4. Вещество представляет собой кристаллосольват, содержащий 0,5 *M* CCl_4. Выход 9 *г* (100%); т. пл. 82—85° (с разл.).

Определение активного брома по Фольгарду. Найдено: Br 14,54%. $[C_{13}H_{19}O_5N_3Br]Br_{акт} \cdot 0{,}5CCl_4$. Вычислено: Br 14,96%. Определение общего галоида по Степанову. Найдено: 5,58 *мл* 0,01 *N* $AgNO_3$.$C_{13}H_{19}O_5N_3Br_2 \cdot 0{,}5\ CCl_4$. Вычислено: 5,46 *мл* 0,01 *N* $AgNO_3$.

Для удаления кристаллизационного CCl_4 0,5 *г* вещества растворяют в 2,5 *мл* абсолютного AcOEt, быстро отфильтровывают небольшой нерастворившийся остаток, и в фильтрате потиранием палочкой вызывают кристаллизацию дибромида. Осадок отфильтровывают и промывают несколькими каплями AcOEt; вес 0,13 *г*; т. пл. 112—118° (с разл.). Найдено: C 34,23; H 4,09; N 9,30; Br 35,09%. $C_{13}H_{19}O_5N_3Br_2$. Вычислено: C 34,15; H 4,19; N 9,19; Br 34,95%.

Ввиду того что описанная операция сопровождается значительными потерями вещества, дальнейшая работа проводилась с кристаллосольватом дибромида (XX).

Окислительная способность дибромида (XX). а) 43,7 *мг* дибромида (XX), 10 *мл* ледяной CH_3COOH и 50 *мг* KJ оставляют на 1,5 часа при 20—25°, разбавляют 20 *мл* воды и йод оттитровывают 0,02 *N* $Na_2S_2O_3$. Найдено йода: 95,4% (считая на 1 атом брома). б) Смесь 2 *г* дибромида (XX), 1,7 *г* NaJ и 12 *мл* ледяной CH_3COOH оставляют на 1,5 часа, после чего обесцвечивают 3%-ным раствором $KHSO_3$ и приливают 85 *мл* воды. Выпавший осадок диэфира (X) отфильтровывают. Выход 0,8 *г* (71%); т. пл. 207° (с разл.).

16. Семикарбазон диэтилового эфира 2-бромметил-2-метоксициклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XXI). 0,2 *г* дибромида (XX) растворяют в 5 *мл* CH_3OH и через 15 мин. прибавляют 25 *мл* воды. Выпавший осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход 0,1 *г* (65%); т. пл. 138—139° (из 50%-ного спирта). Найдено: C 40,94; H 5,24; N 10,01; Br 19,39%. $C_{14}H_{22}O_6N_3Br$. Вычислено: C 41,16; H 5,43; N 10,29; Br 19,57%.

17. Семикарбазон диэтилового эфира 2-бромметилциклопентанол-2-он-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XXII). Суспензию 5 *г* дибромида (XX) в 100 *мл* воды встряхивают 24 часа при 18—20°. Осадок отфильтровывают и промывают водой. Выход 3,05 *г* (83%); т. пл. 148—149° (из спирта). Найдено: C 39,99; H 5,09; N 10,68; Br 20,67%. $C_{13}H_{20}O_6N_3Br$. Вычислено: C 39,60; H 5,11; N 10,66; Br 20,27%.

18. Семикарбазон окиси диэтилового эфира 2-метиленциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XXIII). К суспензии 0,5 *г* бромгидрина (XXII) в 2 *мл* CH_3OH прибавляют 0,12 *г* Et_3N в 0,5 *мл* CH_3OH и нагревают 5 мин. при 45°. Раствор охлаждают, а окись (XXIII) отфильтровывают. Выход 0,27 *г* (68%); т. пл. 167—169° с разл. (из воды). Найдено: C 50,02; H 5,82; N 13,24%. $C_{13}H_{19}O_6N_3$. Вычислено: C 49,83; H 6,11; N 13,41%.

19. Семикарбазон диэтилового эфира 2-бромметиленциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XXIV). К 2 *г* дибромида (XX) в 25 *мл* ледяной CH_3COOH прибавляют при 15° 4,5 *г* Et_3N и через 2 часа 50 *мл* воды. Водный раствор сливают с образовавшегося масла и последнее растирают с 3 *мл* спирта. Полученный осадок соединения (XXIV) отфильтровывают

и промывают спиртом. Выход 0,65 *г* (46%); т. пл. 144—146° (из спирта). Найдено: N 11,00; Br 21,10%. $C_{13}H_{18}O_5N_3Br$. Вычислено: N 11,16; Br 21,29%.

20. Семикарбазон диэтилового эфира 2- [пиперидил-(1)-метил] -циклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XXV). 2 *г* диэфира (X) встряхивают 50 час. при 22—25° с 5 *мл* воды и 5 *мл* пиперидина в присутствии 0,05 *г* гидрохинона. Раствор упаривают в вакууме при температуре не выше 50° и оставшееся масло растирают с водой. Образовавшийся осадок амина (XXV) отфильтровывают и промывают водой. Выход 0,45 *г* (17%); т. пл. 124—126° (из 40% спирта). Найдено: C 56,82; H 7,86; N 14,71%. $C_{18}H_{30}O_5N_4$. Вычислено: C 56,52; H 7,90; N 14,64%.

21. Семикарбазон диэтилового эфира 2-диметиламинометилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XXVI). а) Получение. Суспензию 25,6 *г* диэфира (X) встряхивают 150—180 час. * при 22—25° с 105 *мл* 33%-ного водного раствора Me_2NH в присутствии 0,05 *г* гидрохинона. Осадок амина (XXVI) отфильтровывают и промывают водой и спиртом. Выход 19,7 *г* (67%); т. пл. 160—161° (из спирта). Найдено: C 52,70; H 7,74; N 16,48%. $C_{15}H_{26}O_5N_4$. Вычислено: C 52,62; H 7,65; N 16,36%.

б) Расщепление. Встряхивают 24 часа 1 *г* диэфира (XXVI), 5,5 *г* Me_2SO_4 и 3,7 *г* $NaHCO_3$ в 16 *мл* 75% CH_3OH, затем добавляют 4 *мл* воды, и спирт отгоняют в вакууме без нагревания. К остатку приливают еще 5 *мл* воды и отфильтровывают 0,25 *г* диэфира (X) (см. опыт 5а). К фильтрату добавляют 0,25 *г* $NaHCO_3$ и через 4 суток отфильтровывают еще 0,4 *г* того же соединения. Общий выход 0,65 *г* (75%).

22. Семикарбазон диэтилового эфира 2-меркаптометилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (XXVII). 2,5 *г* диэфира (X) суспендируют в 450 *мл* 90%-ного C_2H_5OH, добавляют 0,2 *г* CH_3COONa, 0,01 *г* гидрохинона и при 0° пропускают H_2S. Через 6 час. диэфир (X) полностью растворяется. Затем H_2S пропускают еще 75 час. при 15—17°. Раствор упаривают в вакууме при 35° до объема 20—25 *мл*; выпавший осадок отфильтровывают и промывают 25 *мл* воды. Выход меркаптосоединения (XXVII) 2,5 *г* (90%); т. пл. 155—157° (из спирта). Найдено: C 47,12; H 6,43; N 12,61; S 9,53%. $C_{13}H_{21}O_5N_3S$. Вычислено: C 47,12; H 6,39; N 12,68; S 9,67%.

23. Семикарбазон дисульфида (XXVIII). 5 *г* меркаптосоединения (XXVII) растворяют при нагревании в 300 *мл* C_2H_5OH, раствор охлаждают до 20°, прибавляют 700 *мл* воды и постепенно при размешивании добавляют 10%-ный спиртовый раствор J_2 до неисчезающей желтой окраски. Затем добавляют еще 200 *мл* воды, смесь охлаждают до 10° и осадок отфильтровывают. Вес 4,7 *г* (94%); т. пл. 176—178° (из спирта). Найдено: C 47,22; H 6,14; N 12,73; S 9,70%. $C_{26}H_{40}O_{10}N_6S_2$. Вычислено: C 47,25; H 6,12; N 12,72; S 9,69%.

24. Семикарбазон тетракарбоновой кислоты (XXIX). Суспензию 2 *г* дисульфида (XXVIII) в 600 *мл* 0,4%-ного водного раствора $Ba(OH)_2$ встряхивают 48 час. при 20—22° и 24 часа — при 28—30°. Затем приливают рассчитанное количество 1 *N* H_2SO_4, и осадок $BaSO_4$ отфуговывают. Раствор упаривают в вакууме при 30—35° до объема 45 *мл*, охлаждают до 5°, и выпавший осадок отфильтровывают. Полученный фильтрат вновь упаривают в вакууме при 30—35° до 5 *мл*, охлаждают до 3—5°, осадок тетракарбоновой кислоты (XXIX) быстро отфильтровывают через охлаждаемую льдом воронку, промывают 0,5 *мл* ледяной воды и сушат в вакууме сначала при 17—18°, затем при 60°. Выход 0,85 *г* (51%); т. разл. ~95°. Найдено: C 39,60; H 4,81; N 15,31%. $C_{18}H_{24}O_{10}N_6S_2$. Вычислено: C 39,41; H 4,41; N 15,32%.

25. Гидролиз семикарбазонов. а) Семикарбазон этилового эфира 2-метилциклопентанон-3-карбоновой

* Продолжительность реакции определяют по температуре плавления вещества в пробе — температура плавления должна быть не ниже 155°.

кислоты. 1 *г* семикарбазона (см. опыт 8) растворяют в 4 *мл* ледяной CH_3COOH, содержащей 8% HCl, прибавляют 0,2 *мл* воды и оставляют на 5 час. при 18—20°. Выпавший осадок солянокислого семикарбазида отфильтровывают и промывают эфиром. Выход 0,46 *г* (94%). Фильтрат выливают в воду и экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт промывают раствором $NaHCO_3$, эфир отгоняют, а из оставшегося масла обычным методом получают исходный семикарбазон. Выход 0,68 *г* (68%). б) Семикарбазон диэтилового эфира (VIII). Гидролиз проводился 5 час. 8%-ным раствором HCl в ледяной CH_3COOH. Остальные условия, как в опыте (а). Выход солянокислого семикарбазида 81%. в) Семикарбазон диэтилового эфира (X). Гидролиз проводился 20 час. 8%-ным раствором HCl в ледяной CH_3COOH. Остальные условия, как в опыте (а). Выход солянокислого семикарбазида 27%. г) Семикарбазон диэтилового эфира (XXVI). Гидролиз проводился 20 час. 10%-ным раствором HCl в ледяной CH_3COOH. Остальные условия, как в опыте (а). Выход солянокислого семикарбазида 62%.

ВЫВОДЫ

Описан синтез семикарбазона диэтилового эфира 2-метиленциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты и изучены его превращения, позволяющие осуществить получение различных аналогов саркомицина. Действием на этот семикарбазон пиперидина и диметиламина получены соответствующие третичные амины, которые представляют интерес как исходные соединения для синтеза самого саркомицина.

Институт биологический и медицинской химии
Академии медицинских наук

Поступило
12.IV.1958
Дополнения внесены
28.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Шемякин, Г. А. Равдель и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1957, 1007; Chem. and Industr. 1957, 1320.
2. М. М. Шемякин, М. Н. Колосов и др., Ж. общ. химии 28, 2068 (1958).
3. Umezawa Sumio, Kinoshita Mitsushiro, J. Antibiot., Ser. A, 9, 194 (1956).
4. E. J. Corey, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1163 (1953).
5. Yamazaki Seiro, Nitta Kazuo и др., J. Antibiot., Ser. A, 9, 135 (1956).
6. М. М. Шемякин, Л. А. Щукина и др., Ж. общ. химии 27, 742 (1957).
7. J. R. Hooper, L. C. Cheney и др., Antibiot. and Chemother. 5, 585 (1955).
8. K. H. Meyer, P. Kappelmeier, Ber. 44, 2718 (1911).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

М. М. ШЕМЯКИН, Г. А. РАВДЕЛЬ, Е. С. ЧАМАН, Ю. Б. ШВЕЦОВ и Е. И. ВИНОГРАДОВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ САРКОМИЦИНА И ЕГО АНАЛОГОВ

СООБЩЕНИЕ 5. СИНТЕЗ РАЦЕМИЧЕСКОГО САРКОМИЦИНА *

Одной из основных трудностей, с которой необходимо считаться при осуществлении синтеза саркомицина (III), является очень большая неустойчивость этого соединения. В связи с этим в сообщении 2 [3] нами было высказано предположение о возможности синтеза саркомицина путем расщепления четвертичных аммониевых солей типа (II), которые могут быть получены из соответствующих третичных аминов (I)

$$R_2NCH_2\text{—}\ \text{—COOH}\ (\mathrm{I}) \xrightarrow{RX} R_3\overset{+}{N}CH_2\text{—}\ \text{—COOH}\ X^-\ (\mathrm{II}) \xrightarrow{(OH')} CH_2{=}\ \text{—COOH}\ (\mathrm{III})$$

Следовало ожидать, что, вследствие наличия у аммониевых солей (II) карбонильной группы, их расщепление окажется возможным в очень мягких условиях, даже под влиянием водного раствора бикарбоната натрия или калия при комнатной температуре. Легкость, с какой такие превращения протекают, уже была показана на ряде примеров [3—5], что и позволяло считать намеченную схему (I)→(II)→(III) достаточно обоснованной. При осуществлении синтеза саркомицина по этой схеме представлялось целесообразным использовать в качестве исходного соединения семикарбазон 2-диметиламинометилциклопентанон-3-карбоновой кислоты (VI). Это давало возможность получить саркомицин в виде легко выделяемого кристаллического семикарбазона, так как очистка самого саркомицина сильно затруднена вследствие его неустойчивости. Кислота (VI) была синтезирована из описанного нами ранее [5] семикарбазона диэтилового эфира 2-диметиламинометилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (IV); при гидролизе этого соединения раствором $Ba(OH)_2$ была получена дикислота (V), декарбоксилированная затем нагреванием в хинолине до кислоты (VI).

Непосредственному получению йодметилата из кислоты (VI) препятствовал ее солеобразный характер, поэтому сначала из нее был получен действием диазометана метиловый эфир (VII) **, превращенный далее в йодметилат (VIII)

---

* Предварительные результаты исследований кратко изложены в сообщении 3 [1], относительно одновременно опубликованного другого метода синтеза рацемического саркомицина — в сообщении [2].

** Одновременно с метиловым эфиром (VII) образуются значительные количества изомерного ему бетаина (XIV); подробнее о нем см. ниже.

Me_2NCH_2 — (COOEt)(COOEt), X (IV) $\xrightarrow{(OH')}$ Me_2NCH_2 — (COOH)(COOH), X (V) $\rightarrow$

$\rightarrow$ Me_2NCH_2 — COOH, X (VI) $\xrightarrow{CH_2N_2}$ Me_2NCH_2 — COOMe, X (VII) $\xrightarrow{MeJ}$

$\rightarrow$ $Me_3\overset{+}{N}CH_2$ (J^-) — COOMe, X (VIII)

$X = NNHCONH_2$

Аналогичный йодметилат этилового эфира (XI) был синтезирован нами более простым путем. Этот синтез был осуществлен омылением диэфира (IV) до кислого эфира (IX), декарбоксилированием которого был получен эфир (X), превращенный затем в йодметилат (XI)

Me_2NCH_2 — (COOEt)(COOEt), X (IV) $\xrightarrow{(OH')}$ Me_2NCH_2 — (COOH)(COOEt), X (IX) $\rightarrow$

$\rightarrow$ Me_2NCH_2 — COOEt, X (X) $\xrightarrow{MeJ}$ $Me_3\overset{+}{N}CH_2$ (J^-) — COOEt, X (XI)

$X = NNHCONH_2$

При изучении возможности превращения четвертичных солей (VIII) и (XI) в саркомицин мы столкнулись с большими трудностями. Было выяснено, что эти соли значительно отличаются по своим свойствам от ранее описанных йодметилата этилового эфира 4-[пиперидил-(1)-метил]-циклопентанон-3-карбоновой кислоты (XII) [3] и семикарбазона метосульфата диэтилового эфира 2-диметиламинометилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1-кислоты (XIII) [5]

COOEt, O, $CH_2\overset{+}{N}C_5H_{10}J^-$, CH_3 (XII)

$MeSO_4^-$, $Me_3\overset{+}{N}CH_2$ — (COOEt)(COOEt), $H_2NCONHN$ (XIII)

В то время как две последние соли легко расщепляются при комнатной температуре водным раствором $NaHCO_3$ до соответствующих непредельных соединений, полученные нами четвертичные соли (VIII) и (XI) при действии на них растворами $NaHCO_3$, Na_2CO_3 и NaOH при комнатной температуре (а двух первых реагентов и при 60°) в основном подвергаются лишь омылению, приводящему к образованию устойчивого бетаина (XIV) *. Только 10—20% исходного вещества, не успевшего омылиться, расщепляется до непредельного соединения. Однако при этом происходит миграция возникающей семициклической двойной связи в цикл, в результате чего образуется соединение (XVI) [или (XVII)], изомерное семикарбазону эфира саркомицина

$\overset{+}{Me_3N}CH_2$ — COOR, J^-; X — (OH′) → CH_3 — COOR; X

(VIII) R = Me; (XI) R = Et (XVI) R = Me; (XVII) R = Et

↓ (OH′)

$\overset{+}{Me_3N}CH_2$ — COO^-; X —HJ→ $\overset{+}{Me_3N}CH_2$ — COOH, J^-; X

(XIV) (XV)

$X = NNHCONH_2$

В условиях, исключающих омыление карбалкоксильной группы, например при расщеплении йодметилата (XI) спиртовым раствором NH_3, выход непредельного соединения значительно возрастает, но и в этом случае реакция сопровождается миграцией двойной связи в цикл, вследствие чего удается выделить только соединение (XVII).

Повышенная устойчивость бетаина (XIV), с которой мы неожиданно столкнулись, может быть объяснена тем, что он обладает транс-конфигурацией (XIVa)

$\overset{+}{Me_3N}CH_2$, H, H, C=O, ^-O, $H_2NCONHN=$

(XIVa)

В этом случае карбоксилат-ион, находясь в транс-положении к аминометильной группе, должен препятствовать подходу иона гидроксила к атому водорода в положении 2, что затрудняет отщепление этого атома и разрыв связи C — N **.

Эта особенность бетаина (XIV), не благоприятная для получения из него саркомицина, потребовала дальнейшего изучения реакции его

* Поскольку при наличии солей бетаин (XIV) было трудно выделить из водного раствора, он превращался действием HJ в менее растворимый йодметилат кислоты (XV).

** Такое предположение подтверждается тем фактом, что метосульфат (XIII), который омыляется гораздо труднее, чем йодметилаты (VIII) и (XI), превращается в соответствующее непредельное соединение очень легко [5]. С другой стороны, в условиях, не способствующих омылению карбалкоксильной группы, йодметилат (XI) превращается в непредельное соединение (XVII) с высоким выходом (см. выше).

расщепления. Оказалось, что лишь при соблюдении определенных условий удается получить из йодметилата кислоты (XV) или бетаина (XIV) семикарбазон рацемического саркомицина (XVIII), правда, в смеси с семикарбазоном 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой кислоты (XIX). Для этого йодметилат (XV) [или бетаин (XIV)] следует нагревать в течение 4 мин. на кипящей водяной бане с 2 *M* (для бетаина — 1 *M*) 1*N* NaOH. Образующийся семикарбазон рацемического саркомицина, в отличие от изомерного семикарбазона (XIX), легко присоединяет 1*M* брома. Наличие в полученном веществе семициклической двойной связи было доказано путем озонолиза, приведшего к образованию формальдегида.

$Me_3\overset{+}{N}CH_2$ (J^-) — COOH, X (XV) ⟶ CH_3 — COOH, X (XIX)

(XV) ↓ ; (XIX) ↑

$CH_2=$ — COOH, X (XVIII) ⟵ $Me_3\overset{+}{N}CH_2$ — COO^-, X (XIV)

$X = NNHCONH_2$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. **Семикарбазон 2-диметиламинометилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (V).** 15 *г* диэфира (IV) [5], 22,5 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и 220 *мл* воды встряхивают 35 час. при 23—25°. К раствору добавляют 150 *мл* воды, а затем 10% H_2SO_4 до полного осаждения ионов бария. Осадок $BaSO_4$ отделяют центрифугированием. Раствор упаривают в вакууме при 25—30° до 1/3 первоначального объема, оставляют на ночь при 0° и отфильтровывают 4,7 *г* дикислоты (V). Из маточника после упаривания его до объема 10—15 *мл* осаждают спиртом еще 3,8 *г* этой дикислоты. Общий выход дикислоты (V), которая обычно выпадает в виде моногидрата, 8,5 *г* (64%). Для анализа вещество кристаллизуют из воды (1 : : 25), нагретой до 70°. Дикислота (V) медленно разлагается выше 200°. Найдено: C 43,42; H 6,63; N 18,40 %. *M* (определен титрованием) 309. $C_9H_{16}ON_4(COOH)_2 \cdot H_2O$. Вычислено: C 43,41; H 6,64; N 18,41%. *M* 304.

Пиперидиновая соль: т. пл. 141—143° (из метанола). Найдено: C 50,42; H 8,18; N 17,62%. $C_{16}H_{29}O_5N_5 \cdot CH_3OH$. Вычислено: C 50,59; H 8,26; N 17,36%.

2. **Семикарбазон 2-диметиламинометилциклопентанон-3-карбоновой кислоты (VI).** 16 *г* моногидрата дикислоты (V) нагревают в 50 *мл* хинолина 1 час при 115—120° и затем 15 мин. при 135—140°. Реакционную массу растирают с 50 *мл* спирта и оставляют при 0° на 1 час. Монокислоту (VI) отфильтровывают, промывают спиртом и эфиром и кристаллизуют из 93%-ного спирта (1 : 100). Выход 10,8 *г* (85%); т. разл. 210—215°. Найдено: C 49,39; H 7,94; N 22,83%. $C_{10}H_{18}O_3N_4$. Вычислено: C 49,56; H 7,50; N 23,13%.

Йодгидрат: т. пл. 170—171° (из воды). Найдено: C 32,60; H 5,34; J 34,40%. $C_{10}H_{18}O_3N_4 \cdot HJ$. Вычислено: C 32,44; H 5,18; J 34,27%.

Пикрат: т. пл. 125—128° с разл. (из воды). Найдено: C 40,37; H 4,49%. $C_{16}H_{21}O_{10}N_7$. Вычислено: C 40,76; H 4,50%.

Серебряная соль. Найдено: Ag 30,18%. $C_{10}H_{17}O_3N_4Ag$. Вычислено: Ag 30,83%.

3. **Семикарбазоны метилового эфира 2-диметиламинометилциклопентанон-3-карбоновой кислоты (VII) и изомерного ему бетаина (XIV).** К суспензии 10 *г* кислоты (VI) в 400 *мл* CH_3OH прибавляют эфирный раствор диазометана до неисчезающего желтого окрашивания; при этом вещество переходит в раствор, а из раствора вскоре начинает выпадать новый осадок. Через час реакционную массу упаривают в вакууме при 30—35° досуха, остаток растирают с 50 *мл* воды и осадок отфильтровывают. Последний кипятят с 100 *мл* спирта и, не охлаждая, отфильтровывают нерастворившееся вещество *. Из фильтрата при охлаждении выпадает 2,5 *г* эфира (VII) с примесью исходной кислоты (VI). После упаривания маточника получают еще 0,7 *г* эфира. Для удаления примесей вещество растирают с 12 *мл* воды и отфильтровывают. Получают 2,3 *г* (22%) метилового эфира (VII). Для анализа его перекристаллизовывают из спирта; он постепенно темнеет и разлагается выше 220°. Найдено: С 51,35; Н 7,75%. $C_{11}H_{20}O_3N_4$. Вычислено: С 51,53; Н 7,88%.

Пикрат: т. пл. 185—186° с разл. (из воды). Найдено: С 42,11; Н 4,78%. $C_{17}H_{23}O_{10}N_7$. Вычислено: С 42,06; Н 4,79%.

Амид. Получен встряхиванием в течение 100 час. при 22—23° 0,45 *г* эфира (VII) с 50 *мл* CH_3OH, насыщенного при —10° аммиаком; т. пл. 199—200° (из метанола). Найдено: С 50,02; Н 7,87; N 28,63%. $C_{10}H_{19}O_2N_5$. Вычислено: С 49,76; Н 7,94; N 29,02%.

Водные растворы, полученные при выделении и очистке эфира (VII), упаривают при 30—35° в вакууме досуха. Слегка липкий остаток растирают с 10 *мл* безводного спирта, осадок отфильтровывают и кипятят 10 мин. с 100 *мл* безводного спирта. По охлаждении до 18—20° отфильтровывают 3,4 *г* исходной кислоты (VI). Спиртовый раствор упаривают в вакууме при 30—35° до объема 2—3 *мл* и выделяют 3,3 *г* (31%) бетаина (XIV), который перекристаллизовывают из спирта. Вещество при нагревании выше 200° постепенно чернеет, но не плавится. Найдено: С 51,33; Н 8,38%. $C_{11}H_{20}O_3N_4$. Вычислено: С 51,53; Н 7,88%.

Бетаин (XIV) образует с HJ йодметилат (XV), а с пикриновой кислотой — соответствующий метопикрат, описанные в опыте 8.

4. **Йодметилат семикарбазона метилового эфира 2-диметиламинометилциклопентанон-3-карбоновой кислоты (VIII).** Суспензию 1,1 *г* эфира (VII) в 4 *мл* CH_3J и 4 *мл* CH_3OH кипятят 15 мин. Через 3—5 мин. эфир переходит в раствор и начинает выпадать йодметилат (VIII). Осадок отфильтровывают и промывают метанолом; получают 1,32 *г*. После упаривания маточного раствора в вакууме при 25—30° и растирания остатка с эфиром выделяют еще 0,35 *г* йодметилата (VIII). Общий выход 1,67 *г* (98%); т. пл. 187—188° с разл. (из метанола). Найдено: С 36,15; Н 6,13; N 14,38%. $C_{12}H_{23}O_3N_4J$. Вычислено: С 36,18; Н 5,83; N 14,11%.

5. **Семикарбазон моноэтилового эфира 2-диметиламинометилциклопентанон-3-дикарбоновой-1,1 кислоты (IX).** а) 10 *г* диэфира (IV) растворяют при нагревании в 130 *мл* спирта и к охлажденному до 10° раствору прибавляют в течение 40 мин. при температуре не выше 25° раствор 5,0 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ в 60 *мл* воды. Через 24 часа отфильтровывают смесь $BaCO_3$ и семикарбазона этилового эфира 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой кислоты (XVII) [5]. Фильтрат упаривают в вакууме при 25—30° до объема 25—30 *мл* и отфильтровывают 0,74 *г* исходного диэфира. К фильтрату прибавляют 10% H_2SO_4 до полноты осаждения ионов бария, и $BaSO_4$ отделяют центрифугированием. Раствор упаривают в ва-

* Это вещество является семикарбазоном метилового эфира 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой кислоты (XVI). Вес 1 *г* (11%); его очищают кристаллизацией из спирта; темнеет и разлагается выше 235°. Найдено: С 51,36; Н 6,47%. $C_9H_{13}O_3N_3$. Вычислено: С 51,17; Н 6,21%.

кууме при 35—40° до объема 5—8 *мл*, прибавляют 10 *мл* спирта, отфильтровывают осадок моноэфира (IX) и промывают спиртом. Выход 5,23 *г* (61%); т. пл. 170—172° с разл. (из 90% спирта). Найдено: C 49,82; H 7,20; N 18,07%. $C_{13}H_{22}O_5N_4$. Вычислено: C 49,66; H 7,04; N 17,82%.

б) 2 *г* диэфира (IV) и 10 *мл* 5%-ной H_2SO_4 оставляют на 1 час, нейтрализуют водным раствором $Ba(OH)_2$ и осадок $BaSO_4$ отделяют центрифугированием. Раствор упаривают в вакууме при 35—40°, сухой остаток растирают со спиртом и отфильтровывают моноэфир (IX). Выход 0,58 *г* (31%).

6. **Семикарбазон этилового эфира 2-диметиламинометилциклопентанон-3-карбоновой кислоты** (X). 5,15 *г* моноэфира (IX) в 20 *мл* хинолина нагревают 40 мин. при 125—130° и затем 5 мин. при 140°. Раствор охлаждают, прибавляют 10 *мл* эфира, осадок отфильтровывают и промывают эфиром. Выход 3,7 *г* (83%); т. пл. 176—177° с разл. (из спирта). Найдено C 53,59; H 8,38; N 20,67%. $C_{12}H_{22}O_3N_4$. Вычислено: C 53,29; H 8,22; N 20,72%.

7. **Йодметилат семикарбазона этилового эфира 2-диметиламинометилциклопентанон-3-карбоновой кислоты** (XI). Получение. 1 *г* эфира (X) кипятят с 3,5 *мл* CH_3OH и 3,5 *мл* CH_3J до полного растворения осадка (5—10 мин.), после чего добавляют еще 7 *мл* CH_3J и кипятят 40 мин.; при этом постепенно выпадает осадок йодметилата (XI). Смесь оставляют на ночь при 0°, затем осадок отфильтровывают и промывают 1—2 *мл* метанола. Выход 1,35 *г* (89%); т. пл. 174—176° с разл. (из спирта). Найдено C 38,05; H 6,19; J 30,35%. $C_{13}H_{25}O_3N_4J$. Вычислено: C 37,86; H 6,12; J 30,78%.

Свойства: а) Действие окиси серебра. К раствору 0,6 *г* йодметилата (XI) в 3 *мл* воды порциями прибавляют влажную окись серебра (полученную из 0,23 *г* $AgNO_3$), тщательно растирая образующуюся смесь. AgJ отделяют центрифугированием и осветленный углем раствор упаривают в вакууме. К остатку прибавляют 5 *мл* спирта, снова упаривают в вакууме и сухой остаток растирают с эфиром. Получают 0,32 *г* (86%) бетаина (XIV), описанного в опыте 3.

б) Действие аммиака. Суспензию 0,5 *г* йодметилата (XI) в 25 *мл* безводного спирта насыщают при охлаждении аммиаком, встряхивают 5 час. при 20—25° и осадок отфильтровывают. Получают 0,2 *г* (73%) ранее описанного [5] эфира (XVII).

8. **Йодметилат семикарбазона 2-диметиламинометилциклопентанон-3-карбоновой кислоты** (XV). Получение. а) 2,3 *г* йодметилата (VIII) и 0,93 *г* Na_2CO_3 в 9 *мл* воды нагревают 20 мин. при 60°, отфильтровывают 0,21 *г* эфира (XVI) (см. примечание к опыту 3) и фильтрат подкисляют HJ. Оставляют на 2—3 часа при 0° и отфильтровывают йодметилат (XV). Выход 1,65 *г* (75%); т. пл. 176—178° с разл. (из воды)*.

б) 0,72 *г* йодметилата (XI) и 0,29 *г* Na_2CO_3 в 6 *мл* воды нагревают 1 час при 60°. Отфильтровывают 0,03 *г* эфира (XVII) [5]; фильтрат подкисляют HJ, оставляют на 2—3 часа при 0° и отфильтровывают йодметилат кислоты (XV). Выход 0,42 *г* (61%)*. Найдено: C 34,20; H 5,72%. $C_{11}H_{21}O_3N_4J$. Вычислено: C 34,38; H 5,52%.

Свойства. а) Метопикрат: т. пл. 168—171° с разл. (из воды). Найдено: C 42,04; H 4,94; N 19,86%. $C_{17}H_{23}O_{10}N_7$. Вычислено: C 42,06; H 4,77; N 20,19%.

б) Действие диазометана. К суспензии 1,25 *г* йодметилата (XV) в 10 *мл* CH_3OH приливают эфирный раствор диазометана до неисчезающего желтого окрашивания. Йодметилат (XV) полностью растворяется, а через 10—15 мин. выпадает осадок эфира (XVI), который

---

* Йодметилат кислоты (XV) получается также при взаимодействии реагентов в течение нескольких суток при комнатной температуре.

отфильтровывают через сутки; получают 0,23 *г* (35%). Фильтрат упаривают в вакууме при 30° досуха. Остаток растирают с эфиром и перекристаллизовывают из спирта; получают 0,35 *г* (42%) бетаина (XIV), описанного в опыте 3.

9. **Семикарбазон рацемического саркомицина** (XVIII). а) Получение. 300 *мг* йодметилата (XV) нагревают 4 мин. на кипящей водяной бане с 1,56 *мл* (2,0 *M*) 1*N* NaOH (в случае бетаина (XIV) следует брать только 1,0 *M* 1*N* NaOH). Раствор быстро охлаждают до 0—2°, подкисляют 10% HCl и оставляют на 30 мин. при 0°. Осадок отфильтровывают и промывают несколькими каплями холодной воды. Получают 60 *мг* (39%) смеси, содержащей семикарбазон рацемического саркомицина (XVIII) и изомерный семикарбазон (XIX). Вещество на воздухе иногда розовеет. При нагревании смесь постепенно чернеет, но не плавится. Найдено: С 48,87, Н 6,02%. $C_8H_{11}O_3N_3$. Вычислено: С 48,75; Н 5,63%.

Анализ на двойную связь показывает, что эта смесь обычно содержит 25—30% семикарбазона саркомицина (XVIII) *. Однако при дробном подкислении реакционного раствора 3% HCl можно выделить фракцию, содержащую ~40% семикарбазона (XVIII). С этой целью к охлажденному раствору сначала прибавляют только половину требующегося количества кислоты — выпадает 13—15 *мг* вещества, содержащего ~7% семикарбазона (XVIII). Затем фильтрат при 0—2° подкисляют до кислой реакции на конго и оставляют на 2 часа при той же температуре. Осадок отфильтровывают, промывают несколькими каплями холодной воды и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5; получают 40—45 *мг* смеси, которая содержит 35—40% семикарбазона (XVIII). Последующим растиранием этой фракции с метиловым спиртом (1,25 *мл*; 5 мин.) и упариванием в вакууме при 18—20° спиртового раствора удается выделить вещество (10 *мг*), в котором содержание семикарбазона саркомицина достигает 50—55%.

б) Озонолиз. 60 *мг* вещества, содержащего ~30% семикарбазона (XVIII), суспендируют в 6 *мл* ледяной CH_3COOH и озонируют при 20° в течение 30 мин. Полученный раствор выливают в суспензию 300 *мг* цинковой пыли в 10 *мл* воды, нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане и, не охлаждая, фильтруют в раствор 26 *мг* димедона в 10 *мл* спирта. Раствор упаривают в вакууме до объема ~20 *мл* и отфильтровывают 6,5 *мг* димедонового производного формальдегида с т. пл. 189—190°.

ВЫВОДЫ

Осуществлен синтез рацемического саркомицина, полученного в виде семикарбазона.

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
12.IV.19 8
Дополнения внесены
28.XII.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Шемякин, Г. А. Равдель и др., Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1007; Chem. and Industr. 1957, 1320.
2. Katsuyuki Toki, Bull Chem. Soc. Japan 30, № 5, 450 (1957).
3. М. М. Шемякин, М. Н. Колосов и др., Ж. общ. химии 28, 2068 (1958).
4. G. Buchi, N. G. Yang и др., Chem. and Industr. 1953, 1063; J. Meinwald, S. L. Emerman и др., J. Amer. Chem. Soc. 77, 4401 (1955); E. E. Van Tamelen, S. R. Bach, J. Amer. Chem. Soc. 77, 4683 (1955).
5. М. М. Шемякин, Г. А. Равдель и др., Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, 2177.

* Методику определения двойной связи см. [5]; следует иметь в виду, что в отличие от семикарбазона саркомицина двойная связь семикарбазона (XIX) этим методом не определяется.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

Я. Т. ЭИДУС и И. В. ГУСЕВА

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 2. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТЕНА-1 НАД КАТАЛИЗАТОРОМ ЗАКИСЬ НИКЕЛЯ—АЛЮМОСИЛИКАТ

Взаимные изомерные превращения н. бутенов, ставшие предметом многих исследований [1], наблюдались часто в момент образования их из бутиловых спиртов, а также из парафиновых и низших олефиновых углеводородов. Так, при димеризации этилена над кобальтом, отложенным на угле, при 50 *атм* и 30—40° была получена [2] смесь н. бутенов, в которой отношение количеств бутена-1 и бутена-2 увеличивалось с возрастанием объемной скорости исходного этилена. По мнению авторов [2], это указывало на то, что бутен-1 является первичным продуктом димеризации. Ранее было отмечено [3], что димерная фракция жидких продуктов, полученных при полимеризации этилена при 275° и атмосферном давлении над пропиточным катализатором закись никеля — синтетический алюмосиликат, представляла собой бутен-2. Можно полагать, что при способности этого катализатора к реакции смещения двойной связи и в этом случае бутен-2 является вторичным продуктом реакции.

Представляло интерес выяснить, какова активность катализатора NiO — алюмосиликат в реакции изомеризации олефинов путем перемещения двойной связи в молекуле. В настоящей работе ставилась цель выяснить этот вопрос. В качестве исходного олефина нами были взяты бутен-1 и его смеси с бутеном-2. В условиях, при которых ранее [3] проводилась полимеризация этилена, а именно при атмосферном давлении и 275°, равновесная смесь н. бутенов весьма богата бутеном-2, которого она содержит ~92% [4]. Поведение бутена-1 было, для сравнения, изучено в этих условиях и в отсутствие катализатора, а также над отдельными компонентами катализатора NiO — алюмосиликат.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При определении состава смеси бутенов нами применялся описанный ранее [5] комбинированный метод, включающий низкотемпературную фракционировку на колонке типа Подбильняка с особым вниманием на отделение от фракции C_4 ниже- и вышекипящих углеводородов, сернокислотный анализ фракций и, наконец, определение при нуле и атмосферном давлении упругости паров p_0 сжиженных фракций. При расчетах состава на основании значения упругости паров принимались: 1) линейная зависимость p_0 от молярного состава смеси, что было ранее доказано экспериментально [5]; 2) равновесное соотношение количеств транс- и цис-бутенов-2 в продуктах изомеризации и 3) следующие значения упругости паров при нуле p_0 для индивидуальных углеводородов [6]: изобутена 988 *мм*, бутена-1 964 *мм*, транс-бутена-2 734 *мм* и цис-бутена-2 660 *мм* рт. ст.

Таблица

Номер опыта	Катализатор	Исходный бутилен: p_0 в *мм* рт. ст.	Исходный бутилен: содержание в %, бутена-1	Исходный бутилен: содержание в %, бутена-2	Исходный бутилен: пропущено газа в *л*	Объемная скорость час$^{-1}$	Фракция C_4 катализата: p_0 в *мм* рт. ст.	Фракция C_4 катализата: содержание в %, бутена-1	Фракция C_4 катализата: содержание в %, бутена-2	Фракция C_4 катализата: конденсат в *мл*	Выход на пропущенный бутилен продуктов: полимеризации в вес. %	Выход на пропущенный бутилен продуктов: крекинга в мол. %
1	—	961,8	99,1	0,9	7,9	—	962,0	99,2	0,8	28	0,0	0,3
2	NiO — алюмосиликат	959,5	98,3	1,7	5,8	1550	774,0	25,9	74,1	17	8,0	1,3
3	То же	829,0	47,3	52,1	8,0	1600	767,3	23,3	76,7	22	10,2	2,0
4	» »	774,0	25,9	74,1	7,7	1540	772,1	25,2	74,8	22	9,9	2,8
5	NiO — стекло	962,0	99,2	0,8	6,8	1360	959,5	98,3	1,7	23	0,0	3,3
6	Алюмосиликат	962,0	99,2	0,8	8,4	1680	767,0	23,2	76,8	25	14,8	2,9

Методика получения чистых бутена-1 и бутена-2, примененная в настоящей работе и описанная ранее [5], заключалась в дегидратации соответствующих бутиловых спиртов над окисью алюминия, фракционировке полученных продуктов на колонке Подбильняка с отбором нужных фракций при проверке чистоты индивидуальных н.бутенов по упругости паров p_0.

Опыты проводились в проточной системе в стеклянной трубке диаметром 12 *мм*, помещенной в обычную каталитическую печь с автоматическим регулятором температуры, которая могла колебаться в пределах $\pm 1{,}5°$. Примененный синтетический алюмосиликат имел мелкосферическую форму с диаметром зерна $\sim 0{,}1$ *мм*. Способ приготовления пропиточного катализатора NiO — алюмосиликат был такой же, как и в предыдущей работе [3]. Что касается отдельных компонентов, взятых в качестве катализаторов, то закись никеля приготовлялась путем упаривания двух объемов 5%-ного раствора азотнокислого никеля, к которым добавлялся один объем порошка из молибденового стекла, и последующей обычной обработки воздухом. Алюмосиликат в качестве катализатора применялся без предварительной обработки. Во всех опытах объем контакта составлял 5 *см*^{3}. В каждом опыте применялась свежая порция катализатора, которая активировалась в токе воздуха при 450° в течение 2 час.

Продукты реакции собирались в ловушках при 15 и —70°, а несконденсировавшийся газ, содержавший наиболее легкие продукты крекинга бутена,—в газометре. Конденсат, собранный при —70°, разгонялся на низкотемпературной колонке, причем отделялась часть, кипевшая ниже н.бутенов и представлявшая собой продукты крекинга бутена. Жидкий остаток, кипевший выше бутенов, как и конденсат, собранный при 15°, представлял собой продукт полимеризации бутена.

Все опыты проводились при 275°, атмосферном давлении и объемной скорости исходного газа 1400—1700 час$^{-1}$. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице.

Реакции в отсутствие катализатора. Бутен-1, содержавший незначительную (0,9%) примесь бутена-2, пропускался в течение часа через реакционную трубку, не содержавшую никакого катализатора (опыт 1). Жидких продуктов, кипевших выше бутенов, получено не было. Несконденсировавшийся отходящий газ в количестве 26 *мл*

представлял собой низшие олефины. В основном весь продукт реакции представлял собой неизмененный бутен-1, в котором содержание бутена-2 составляло 0,8%. Таким образом, ни изомеризации, ни полимеризации бутена-1 в отсутствие катализатора не происходило. Эти результаты согласуются с литературными данными [7] о том, что чисто термическое превращение н.бутенов друг в друга происходит только при температурах, не ниже 600—650°.

Реакции над катализатором NiO—алюмосиликат. Над образцами катализатора NiO — алюмосиликат были проведены три опыта с разными смесями бутена-1 и бутена-2, отношение которых было 57,8 : 1,0; 1,0 : 1,1 и 1,0 : 2,9 (опыты 2, 3, 4). Как видно из таблицы, в этих опытах выход продуктов полимеризации составлял 8—10%, а продуктов крекинга 0,8—2,0%. Во фракции C_4 катализата отношение бутена-1 и бутена-2 было почти одинаково и близко к 1 : 3. Во всех этих опытах скелетной изомеризации бутена практически не наблюдалось, что, по-видимому, объясняется большими объемными скоростями исходного газа. В катализате не достигается равновесного соотношения н.бутенов, хотя начальная скорость реакции смещения двойной связи, как это следует из опыта 2, довольно большая. По мере приближения к равновесию скорость изомеризации понижается; при соотношении н.бутенов в исходном газе 1 : 3 (опыт 4) при объемной скорости 1540 час$^{-1}$ никакого изменения в этом соотношении не наблюдается.

Реакции над катализатором NiO — стеклянный порошок. Как видно из таблицы, бутен-1 над катализатором NiO — стеклянный порошок при объемной скорости 1360 час$^{-1}$ практически не изомеризуется в бутен-2, а также не полимеризуется. Выход продуктов крекинга составляет 3,3% (опыт 5). Эти результаты показывают, что в данных условиях NiO не обладает ни изомеризующими, ни полимеризующими свойствами.

Реакции над алюмосиликатом. Из таблицы видно, что над алюмосиликатом, взятым в качестве катализатора (опыт 6), бутен-1 полимеризуется на 15% и подвергается крекингу на ~3%. Во фракции C_4 катализата отношение бутена-1 к бутену-2, как и в опытах, проведенных с катализатором NiO — алюмосиликат, близко к 1 : 3. Эти данные убедительно показывают, что как полимеризующее, так и изомеризующее действие катализатора NiO — алюмосиликат должны быть приписаны алюмосиликату. Добавка NiO к алюмосиликату несколько снижает его полимеризующую активность. Ранее в литературе уже была отмечена каталитическая активность природных [8—10] и синтетических [8] алюмосиликатов в реакции смещения двойной связи у олефинов. Таким же образом полимеризующее действие алюмосиликатов в отношении бутенов наблюдалось ранее [11—12].

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась каталитическая активность примененного ранее в реакции полимеризации этилена катализатора NiO — алюмосиликат и его отдельных компонентов в отношении реакций смещения двойной связи в бутене-1 и его полимеризации при атмосферном давлении, 270° и объемной скорости 1400—1600 час$^{-1}$.

2. Катализатор активен в реакции изомеризации бутена-1 в бутен-2 и полимеризации бутена-1, однако эта активность обязана алюмосиликату; в указанных условиях NiO не активен в этих реакциях.

3. Выходы продуктов полимеризации на катализаторе NiO — алюмосиликат и на алюмосиликате составляют 8—10 и 15%, а выходы продуктов крекинга 1,0—2,0 и 3% соответственно.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Успехи химии 26, 212 (1957).
2. H. A. Cheney, S. H. Mc Allister, E. B. Fountain, J. Ander son, W. H. Peterson, Industr. and Engng. Chem. 42, 2580 (1950).
3. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, В. Т. Алексанян, Х. Е. Сте рин и Б. А. Казанский, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1787.
4. J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossin J. Res. Nat Bur. Standards 36, No 6, 554 (1946).
5. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956 467.
6. B. A. Lamb, E. E. Roper, J. Amer. Chem. Soc. 62, 806 (1940).
7. C. D. Hurd, A. R. Goldsby, J. Amer. Chem. Soc. 56, 1812 (1934).
8. H. H. Voge, G. M. Good, B. S. Greensfelder, Industr. and Engng Chem. 38, 1033 (1946).
9. М. Б. Турова-Поляк и О. Б. Латич, Ж. прикл. химии 20, 25 (1947).
10. Х. И. Арешидзе, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1950, 178.
11. Б. А. Казанский и М. И. Розенгарт, Ж. общ. химии 12, 25 (1942).
12. В. Жаркова и Б. Молдавский, Ж. общ. химии 17, 1268 (1947) Г. Н. Маслянский и М. В. Вельтистова, Ж. общ. химии 16 2132 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

Л. И. АНЦУС и А. Д. ПЕТРОВ

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НАД $ZnCl_2$ КАТАЛИЗАТОРОМ

СООБЩЕНИЕ 4. РЕАКЦИИ ДЕГИДРОЦИКЛОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НАД $ZnCl_2$

Условия и механизм полимеризации пропилена под действием $ZnCl_2$ на тример были описаны в предыдущих работах [1—3]. Мы неизменно получали при этом режиме олефинового характера полимеризат, в котором ноненов было ~50% и додеценов ~20%, в условиях большой длительности работы катализатора и при давлениях, менявшихся в пределах от 60 до 1000 *атм*. Давление при высоких скоростях этого режима сказывалось лишь на выходе полимеризата, который при 100—140 *атм* достигал 1 *л/час*, при 400—440 *атм* 2—2,5 *л/час* и при 1000 *атм* 8—10 *л/час*.

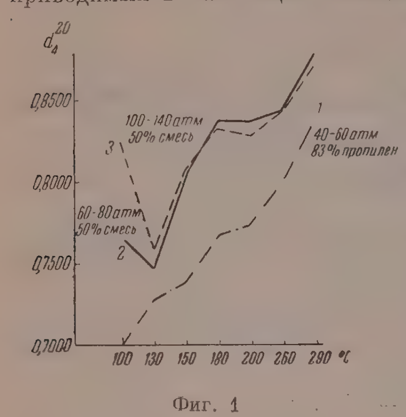
В последнем сообщении [3] мы показали также, что за счет снижения скорости пропускания газа, вследствие увеличения длительности кон-

Таблица

Опыты под давлением 140—100 *атм* с 83%-ным пропиленом. Температура 200°, скорость подачи пропилена 900 *мл/час*; скорость на выходе 1 *л* 6—7 *мин*.

Номер опыта	Степень конверсии в %	Т. кип. фракции в °С	Выход в %	n_D^{20}	d_4^{20}	Мол. вес.	Степень непредельности в %
		Данные опыта после 7-часового действия катализатора					
1	100	До 100	14,5	1,4040	0,6993	95	89,3
		100—130	11,7	1,4150	0,7295	118	122,6
		130—150	12,5	1,4240	0,7430	128	138
		150—200	32	1,4380	0,7745	163	127,5
		200—260	26	1,4530	0,7968	176	132,8
		260—290	2	1,4620	0,8073	240	183,2
		Данные опыта после 24-часового действия катализатора					
2	53,4	До 100	13	1,4040	0,6999	101	103
		100—130	11	1,4150	0,7313	123	123
		130—150	13	1,4255	0,7428	130	144
		150—200	30	1,4360	0,7735	166	173
		200—260	22	1,4530	0,8045	192	210
		260—290	3	1,4650	0,8278	236	233
		Данные опыта после 32-часового действия катализатора					
3	31,4	До 100	11,0	1,4060	0,7000	90	107
		100—130	10	1,4140	0,7327	115	118
		130—150	24	1,4280	0,7446	135	139
		150—200	22	1,4390	0,7767	180	197
		200—260	28	1,4580	0,8161	241	231
		260—290	4	1,4710	0,8470	309	281

такта в 3 раза, выход додециленовой фракции может быть увеличен до 55%. Однако тогда нами был исследован полимеризат, полученный после непродолжительной работы катализатора, причем было установлено, что в результате работы на этом режиме образуются олефины с меньшей степенью разветвленности — за счет так называемого обратного хода изомеризации. Как выяснилось впоследствии и как это видно из данных, приводимых в настоящем сообщении, катализатор в этих условиях оказывается нестабильным и осуществляемая им степень конверсии, по мере работы катализатора, падает. Одновременно с ростом длительности работы катализатора растет степень непредельности всех фракций полимеризата (таблица), полученного с 83%-ным пропиленом под давлением 140—100 *атм.*



Фиг. 1

Полимеризат, полученный под тем же, а также под меньшим давлением (60—80 *атм*), но при еще большей длительности контакта, которая была достигнута разбавлением пропилена 50% пропана, отличался (см. фигуру, кривые *2* и *3*) значительным содержанием ароматических углеводородов, почти отсутствовавших в полимеризате, свойства которого представлены в таблице. Выход ароматических углеводородов (бензола, изопропилбензола) достигал здесь 25—30%, и таким образом полимеризация пропилена в этих условиях приобрела здесь очевидный аномальный характер—характер дегидроциклополимеризации. Этот новый процесс при приложении его как к пропилену, так и к его высшим гомологам, очевидно представляет самостоятельный интерес.

Но прежде всего стал вопрос о возможности и условиях нормальной полимеризации с сохранением высоких выходов додеценовой фракции. Оказалось, что и такая полимеризация осуществима, необходимо лишь для этого увеличить скорость отходящего газа (1 *л* за 2—2,5 мин., вместо 5—7 мин.). В этом случае и при той же пропорции пропилена и пропана образуется нормальный олефиновый полимеризат (опыт 3). Наконец при скорости отходящего газа 1 *л* за 4—4,5 мин. удалось получить полимеризат, лишенный ароматических углеводородов и с 83%-ным пропиленом (опыт 4).

Во всех 4 опытах пропорция додеценовой фракции была выше 50%. Из сопоставления опытов 1 и 2 с опытами 3 и 4 видно, что для получения нормального олефинового полимеризата с высоким выходом тетрамера необходимо, при изменении пропорции пропилена в смеси с пропаном, в довольно широких пределах варьировать время контакта сырья с катализатором. Интересен механизм образования ароматических углеводородов в указанных условиях аномального режима полимеризации пропилена. Еще Наметкиным [4] были отмечены побочные реакции дегидро — гидрополимеризации в условиях низкотемпературной полимеризации олефинов под действием H_2SO_4. Затем Фрост [5] исследовал реакции диспропорционирования водорода, сопровождающие полимеризацию олефинов над алюмосиликатами при 280—300°. И в том и другом случае отмечалось образование предельных углеводородов, концентрировавшихся преимущественно в низкомолекулярных фракциях, и диолефиновых углеводородов — в высших фракциях. Однако в указанных случаях не наблюдалось образования ароматических углеводородов в низших фракциях.

В условиях длительного контакта с $ZnCl_2$ при 200° и давлении 140—60 *атм* из смесей C_3H_6 и C_3H_8 образуются с высоким выходом и не только

в высокомолекулярных фракциях, но и во фракции димера ароматические углеводороды (изопропилбензол, бензол). Содержание предельных углеводородов в легких фракциях при этом оказалось незначительным, не превышало 10%, а свободный водород в отходящих газах отсутствовал. Указанные факты позволяют предположить, что димер пропилена: 3-метилпентен-2 дегидроциклизуется в метилциклопентен, превращающийся затем через циклогексадиен в бензол, в результате главным образом возникновения из пропилена пропильного карбенийиона, распадающегося на пропилен и пропан

$$CH_3-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_3 \rightarrow H_2C\langle CH(CH_3)\rangle CH-CH_2-CH_2 \rightarrow \text{[циклогексадиен]} \rightarrow \text{[бензол]} + 2H_2$$

$$[H_2 + 2CH_2=CH-CH_3 \rightarrow 2\overset{+}{C}H_2-CH_2-CH_3 \rightarrow CH_3-CH_2-CH_2 + CH_2=CH-CH_3]$$

Изопропилбензол если и образуется по аналогичной схеме из ноненов, то в небольших количествах, главным образом он получается алкированием бензола пропиленом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В условиях полимеризации пропилена на тример, приводящей к образованию углеводородов только олефинового ряда, мы наблюдали по фракциям условный рост степени непредельности, определяемой, по Розенмунду [6], в пределах от 100 до 150%. Очевидно, это обуславливается ростом степени разветвленности олефинов с увеличением их молекулярного веса и, следовательно, ростом их замещения. Эта непредельность остается по фракциям постоянной и в случае весьма длительной работы катализатора, причем не снижается и степень конверсии.

В опыте 1, представленном в таблице, где для повышения выхода додециленов применялось большое время контакта (время выхода 1 *л* газа 6—7 мин.), наблюдается уже иной состав полимеризата. С увеличением времени работы катализатора непредельность по фракциям растет, и для фракции 260—290° она через 32 часа достигает почти 300%. Одновременно степень конверсии снижается втрое. Так как удельные веса здесь увеличиваются сравнительно незначительно, то очевидно, что в данных условиях имеет место образование алифатических диолефиновых углеводородов и циклоолефинов и циклодиолефинов. Этот вывод был сделан на основании данных элементарного анализа, а также легкой поглощаемости углеводородов как при обработке их 75%-ной H_2SO_4, так и металлическим натрием. Фракция полимеризата с т. кип. до 100°, добавлявшаяся по каплям к охлажденной ледяной водой 75%-ной H_2SO_4, взаимодействовала с сильным разогреванием и треском; она также бурно с образованием бурого осадка реагировала с Na. Остаток от обработки натрием фракции 60—76° выкипал при 69—76°, имел n_D^{20} 1,3950; d_4^{20} 0,6999, мол. вес 86. Найдено: С 85,68; Н 14,40%. C_6H_{12}. Вычислено: С 86,63; Н 14,37%. При оптическом исследовании во фракции с т. кип. 69—76° найден 3-метилпентен-2.

Из опыта 2, проведенного с 50%-ным C_3H_6, результаты которого представлены на фигуре кривой *3*, были исследованы фракции: I — с т. кип. до 100° и II — с т. кип. 130—150°.

Фракция I с т. кип. до 100° (n_D^{20} 1,4530; d_4^{20} 0,8224, мол. вес 90) получена в количестве 120 *мл* из 400 *мл* полимеризата с концом кипения 290°.

Фракция II с т. кип. 130—150°; n_D^{20} 1,4510; d_4^{20} 0,8056 мол. вес. 125; удельный вес C_9H_{18} 0,7292; удельный вес изопропилбензола 0,8618.

Из фракции с т. кип. до 100°, после кипячения над Na, фракционировкой на колонке была выделена узкая фракция с т. кип. 80—82°; n_D^{20} 1,4930; d_4^{20} 0,8704. Найдено: С 91,88; Н 8,81%. C_6H_6. Вычислено: С 92,26; Н 7,14%. При оптическом исследовании этой фракции найдена частота 1600^{-1} *см* в ИК-спектре, исследованием ультрафиолетового спектра определено содержание бензола 85%.

Из фракции с т. кип. 130—150° после кипячения над Na и разгонки на колонке была выделена фракция с т. кип. 150—154° с n_D^{20} 1,4670 и d_4^{20} 0,8381. Данные элементарного анализа и спектры показали, что в этой фракции содержится до 90% алкилбензолов.

Опыт 3. Отношение C_3H_6 к $C_3H_8 = 1:1$. Скорость подачи газа 3500 *мл/час*. Скорость на выходе 1 *л* 2—2,5 мин.; температура 200°; давление 60—80 *атм*.

В полимеризате, полученном после 24-час. работы катализатора, ароматических углеводородов не найдено. Выход фракции с т. кип. >150° (тетрамеры и пентамеры) 58%.

Опыт 4. 83%-ный пропилен, скорость подачи 900 *мл/час*. Скорость на выходе 4—4,5 мин.; температура 200°; 40—60 *атм*. В полимеризате после 48-час. работы катализатора ароматических углеводородов не найдено. Во фракции до 100° найдено 7,5% предельных углеводородов. Выход фракции с т. кип. >150° С (тетрамеры-пентамеры) 50—60%.

Интересно отметить, что в опыте, представленном кривой *3*, выход тетрамеров и пентамеров (фиг. 1) не превышал 40%.

ВЫВОДЫ

1. При большой длительности контакта 83%-ного пропилена над катализатором образуется полимеризат, содержащий вместо олефинов полиолефины, циклоолефины и циклодиолефины.

2. При дальнейшем увеличении времени контакта, что было достигнуто разбавлением пропилена пропаном в отношении 1 : 1 в количестве до 30%, образуются ароматические углеводороды (бензол, изопропилбензол), т. е. реакция полимеризации переходит в реакцию дегидроциклополимеризации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
9. V. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. И. Анцус и А. Д. Петров, Докл. АН СССР 70, № 3, 425 (1950).
2. Л. И. Анцус и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1950, 599.
3. Л. И. Анцус и А. Д. Петров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1135.
4. С. С. Наметкин и Л. Н. Абакумовская, Ж. общ. химии 2, 608 (1932); С. С. Наметкин, там же 7, 763 (1937).
5. А. В. Фрост, Ж. физ. химии 14, 1313 (1940); Докл. АН СССР, 37, № 7—8, 252 (1942); Ж. общ. химии 13, 739 (1943).
6. K. W. Rosemund und W. Kuhnhenn, Zeitschrift für Untersuchung der Nahrung und Genussmittel 46, 154 (1923).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, В. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ и Р. И. БАЙКОВА

ВЯЗКОСТНАЯ КОНСТАНТА ДЛЯ ПОЛИМЕРОВ ПРОСТЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Определение молекулярного веса высокомолекулярных соединений по вязкости их растворов впервые детально описано в работе Штаудингера [1]. Согласно формуле Штаудингера, зависимость между вязкостью и молекулярным весом выражается следующим образом: $\eta_{уд}/C = K_m M$. Константа K_m определяется экспериментально для каждого класса соединений. Для поливинилбутилового эфира методом Штаудингера константа K_m была определена Шостаковским [2]. Следует, однако, учесть, что уравнение Штаудингера позволяет охватить лишь определенный интервал молекулярных весов в среднем от 500 до 50 000. Для более высокомолекулярных соединений предложены другие соотношения [3—5], например нелинейное уравнение $[\eta] = KM^{\alpha}$, в которое входит характеристическая вязкость $[\eta]$. При исследовании высокомолекулярных веществ, которые являются смесью полимергомологов, при обычных методах фракционирования могут быть получены лишь узкие фракции, но не индивидуальные продукты, что могло сказываться на определении K_m.

В отличие от указанного метода наш путь нахождения K_m для поливинилалкиловых эфиров основан на применении индивидуальных низкомолекулярных продуктов, которые представляют собой димер, тример, тетрамер и другие полиалкоксисоединения. Ступенчатый синтез подобных соединений описан нами ранее [6, 7]. Как известно, ступенчатый процесс проходит постепенно от одной стадии к другой, с образованием ряда продуктов, последовательно усложняющихся, из которых каждый является индивидуальным соединением. При ступенчатом синтезе характерно наличие заведомо известной концевой группы. Примером соединений, полученных ступенчатым путем, могут служить следующие вещества:

1) $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ — 1, 1, 3-триэтоксибутан

2) $CH_3CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)CH_2CH(OC_2H_5)_2$ — 1, 1, 3, 5-тетраэтоксигексан и т. д.

Мы считаем, что на таких индивидуальных соединениях наиболее точно можно проследить закономерности, связывающие строение, состав, вязкость и молекулярный вес.

Нами для исследования были взяты этокси-, изопропокси- и бутоксисоединения. Наряду с ними, для сравнения, исследовались отдельные фракции, полученные путем фракционирования поливинилэтилового и поливинилбутилового эфиров. Исследование вязкостей вышеназванных

соединений проводилось в различных растворителях. При определении вязкости алкоксисоединений приходилось пользоваться 10%-ным раствором этих соединений, так как при более низком содержании алкоксисоединения в растворе вязкость раствора слишком мало отличалась от вязкости самого растворителя. Для фракций, полученных путем фракционирования поливинилалкиловых эфиров, определялась вязкость 1%-ного раствора их в гептане. Полученный цифровой материал позволил сделать заключение, что во всех наших опытах не имело место образование связей между молекулами растворенного вещества и растворителя, так как во всех случаях отмечалась определенная закономерность во времени истечения исследуемых растворов. Об этом свидетельствует также величина константы, совпадающая для ряда алкоксисоединений и фракций, взятых из определенной группы винилалкиловых эфиров. Отклонение было отмечено только в ряду этоксисоединений для триэтоксибутана (димера) и для тетраэтоксигексана (тримера), что возможно объяснить влиянием концевой группы.

В результате проведенных исследований вычислено значение K_m для полимеров простых виниловых эфиров. Значения K_m приведены в табл. 1.

Таблица 1

Значения K_m для полимеров простых виниловых эфиров

Константа K_m	$K_m \cdot 10^4$ в ацетоне	$K_m \cdot 10^4$ в гептане	в CCl_4
1. Определена для:			
полиэтоксисоединений	3,76	3,44	3,6
полиизопропоксисоединений	3,98	3,61	—
полибутоксисоединений	4,53	5,2	4,51
2. Определена для фракций:			
поливинилэтилового эфира	3,8	3,7	
поливинилбутилового эфира	—	5,1	

Для одного и того же растворителя значение K_m близки как для индивидуальных поливинилалкоксисоединений, так и для фракций полимеров простых виниловых эфиров. Можно предположить, что это объясняется тем, что фракции имеют те же концевые группы, как и индивидуальные продукты.

По ионноцепному механизму процесс полимеризации простых виниловых эфиров представляется следующим образом:

$$CH_2 = CHOR + H^+ \rightarrow CH_3\overset{+}{C}HOR + {}_nCH_2 = CHOR \rightarrow CH_3 - \underset{OR}{\underset{|}{CH}} (CH_2 - \underset{OR}{\underset{|}{CH}})_{n-1} -$$

$$- CH_2 - \underset{OR}{\underset{|}{CH}} \text{ и т. д.}$$

В этом случае конечная группа может или стабилизоваться посредством выбрасывания протона с образованием двойной связи, или насыщаться соответствующим анионом

$$CH_3 - \underset{OR}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - \underset{OR}{\underset{|}{\overset{+}{C}H}} \rightarrow H^+ + CH_3 - \underset{OR}{\underset{|}{CH}} - CH = CHOR$$

Нами было показано [8], что при полимеризации винилбутилового эфира в присутствии незначительных количеств бутилового спирта, бутанол обусловливает обрыв процесса полимеризации. В таком случае ход реакции может быть представлен следующим образом:

$$\underset{\text{OR}}{\text{CH}_3-\text{CH}}(\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}})_n-\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}}-\xrightarrow{\text{ROH}}\underset{\text{OR}}{\text{CH}_3-\text{CH}}(\text{CH}_2-\underset{\text{OR}}{\text{CH}})_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OR})_2$$

т. е. получаются полимерные продукты с теми же концевыми группами, как и в алкоксисоединениях.

Полученные константы K_m отличаются друг от друга в зависимости от химического строения поливинилалкоксисоединений. При этом константа повышается с увеличением радикала алкоксигруппы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поливинилэтиловый эфир. Исследовались следующие соединения: 1) 1,1,3-триэтоксибутан (димер); 2) 1,1,3,5-тетраэтоксигексан (тример); 3) 1,1,3,5,7-пентаэтоксиоктан (тетрамер); 4) 1,1,3,5,7,9-гексаэтоксидекан (пентамер); 5) 1,1,3,5,7,9,11-гептаэтоксидодекан (гексамер). Определялась вязкость 10%-ного раствора вышеназванных соединений в ацетоне, гептане и четыреххлористом углероде. Кроме того, исследовались фракции, полученные путем фракционирования поливинилэтилового эфира. Фракционирование проводилось следующим образом: 15 *г* полимера растворялось в 100 *г* этанола, к раствору добавлялась вода порциями по 30 *г*. При этом было выделено для поливинилэтилового эфира 3 фракции. Для этих фракций определялась вязкость 1%-ного раствора их в гептане. На основании полученного материала рассчитана константа для поливинилэтилового эфира, согласно формуле Штаудингера:

$$\eta_{\text{уд/с}} = K_m \cdot M.$$

Результаты исследований приведены в табл. 2, 3, 4.

Таблица 2

Значение K_m для растворов поливинилэтилового эфира в ацетоне

Соединение	Мол. вес	Время истечения в сек.	$\eta_{\text{уд}}$ при 20°	$K_m \cdot 10^4$
1,1,3-Триэтоксибутан	190,3	55,6	0,68	2,9
1,1,3,5-Тетраэтоксигексан	262,4	58,1	0,123	3,8
1,1,3,5,7-Пентаэтоксиоктан	334,4	59,2	0,144	3,5
1,1,3,5,7,9-Гексаэтоксидекан	406,5	59,8	0,159	4
1,1,3,5,7,9,11-Гептаэтоксидодекан	472,6	—	—	—
Поливинилэтилов. эфир, фр. I	7870		0,29	3,6
То же фр. II	3630		0,174	4,3

Таблица 3

Значение K_m для растворов поливинилэтилового эфира в гептане

Соединение	Мол. вес	Время истечения в сек.	$\eta_{\text{уд.}}$ при 20°	$K_m \cdot 10^4$
1,1,3-Триэтоксибутан	190,3	77,2	0,053	2,65
1,1,3,5-Тетраэтоксигексан	265,3	80,8	0,106	3,058
1,1,3,5,7-Пентаэтоксиоктан	334,4	82,2	0,127	3,62
1,1,3,5,7,9-Гексаэтоксидекан	406,5	83,6	0,148	3,47
1,1,3,5,7,9,11-Гептаэтоксидодекан	472,6	85,7	0,179	3,6
Поливинилэтиловый эфир, фр. I	7276	—	—	3,6
То же фр. II	3638	—	—	3,9
То же фр. III	1710	—	—	4,3

Таблица 4

Значение K_m для растворов поливинилэтилового эфира в четреххлористом углероде

Соединение	Мол. вес	Время истечения в сек.	η уд при 20°	$K_m \cdot 10^4$
1,1,3-Триэтоксибутан	190,3	87,5	0,067	1,4
1,1,3,5-Тетраэтоксигексан	262,4	96,8	0,188	2,9
1,1,3,5,7-Пентаэтоксиоктан	334,4	105,5	0,293	3,55
1,1,3,5,7,9-Гексаэтоксидекан	406,5	111,6	0,376	3,75
1,1,3,5,7,9,11-Гептаэтоксидодекан	472	118,0	0,46	4,03

Поливинилизопропиловый эфир. Исследовались следующие соединения: 1) 1,1,3-триизопропоксибутан (димер); 2) 1,1,3,5-тетраизопропоксигексан (тример); 3) 1,1,3,5,7-пентаизопропоксиоктан (тетрамер). Определялась вязкость 10%-ного раствора вышеназванных соединений в ацетоне, гептане. На основании полученных данных рассчитана K_m для поливинилизопропилового эфира. Результаты исследований даны в табл. 5, 6.

Таблица 5

Значение K_m для растворов поливинилизопропилового эфира в ацетоне

Соединение	Мол. вес	Время истечения в сек.	η уд при 20°	$K_m \cdot 10^4$
1,1,3-Триизопропоксибутан	232,4	57,6	0,105	4,4
1,1,3,5-Тетраизопропоксигексан	318,4	58,6	0,131	4,0
1,1,3,5,7-Пентаизопропоксиоктан	404,5	59,35	0,147	3,55

Таблица 6

Значение K_m для растворов поливинилизопропилового эфира в гептане

Соединение	Мол.вес	Время истечения в сек.	η уд при 20°	$K_m \cdot 10^4$
1,1,3-Триизопропоксибутан	232,4	79,1	0,072	3,59
1,1,3,5-Тетраизопропоксигексан	318,4	81,1	0,107	3,6
1,1,3,5,7-Пентаизопропоксиоктан	404,5	83,9	0,187	3,65

Поливинилбутиловый эфир. Исследовались следующие соединения: 1) 1,1,3-трибутоксибутан (димер); 2) 1,1,3,5-тетрабутоксигексан (тример); 3) 1,1,3,5,7-пентабутоксиоктан (тетрамер). Вязкость 10%-ного раствора этих соединений определялась в тех же растворителях, что и для этоксисоединений.

Наряду с этим исследовались фракции поливинилбутилового эфира. Фракционирование проводилось следующим образом: 15 *г* полимера растворялось в 50 *г* серного эфира, к раствору добавлялся этанол порциями по 50 *г*. При этом было выделено для поливинилбутилового эфира 2 фракции, для которых определялась вязкость 1%-ного раствора в гептане. Согласно полученному цифровому материалу рассчитана K_m для поливинилбутилового эфира. Результаты исследований приведены в табл. 7—9.

Таблица 7

Значение K_m для растворов поливинилбутилового эфира в ацетоне

Соединение	Мол. вес	Время истечения в сек.	$\eta_{уд}$ при 20°	$K_m \cdot 10^4$
1,1,3-Трибутоксибутан	274,4	58,4	0,118	4,88
1,1,3,5-Тетрабутоксигексан	374,6	59,48	0,147	4,46
1,1,3,5,7-Пентабутоксиоктан	474,7	61,1	0,182	4,26

Таблица 8

Значение K_m для растворов поливинилбутилового эфира в гептане

Соединение	Мол. вес	Время истечения в сек.	$\eta_{уд}$ при 20°	$K_m \cdot 10^4$
1,1,3-Трибутоксибутан	274,4	82,35	0,12	5,8
1,1,3,5-Тетрабутоксигексан	374,6	83,9	0,147	4,96
1,1,3,5,7-Пентабутоксиоктан	474,7	87,2	0,196	5,45
Поливинилбутил. эфир, фр. I	2430	—	0,131	5,3
То же фр. II	1350	—	0,072	4,9

Таблица 9

Значение K_m для растворов поливинилбутилового эфира в четыреххлористом углероде

Соединение	Мол. вес	Время истечения в сек.	$\eta_{уд}$ при 20°	$K_m \cdot 10^4$
1,1,3-Трибутоксибутан	274,4	98,4	0,226	5,8
1,1,3,5-Тетрабутоксигексан	374,6	105,2	0,286	4,86
1,1,3,5,7-Пентабутоксиоктан	474,7	113,3	0,38	5,45

ВЫВОДЫ

1. На основании изучения молекулярных весов и вязкостей растворов алкоксисоединений и отдельных фракций поливинилалкиловых эфиров определены константы формулы Штаудингера для поливинилэтилового, поливинилизопропилового и поливинилбутилового эфиров.

2. Показано влияние химического строения алкоксигрупп полимеров простых виниловых эфиров на константу K_m формулы Штаудингера.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, ОНТИ, Химтеорет, 1935.
2. М. Ф. Шостаковский, Докторская диссертация, ИОХ, М., 1944.
3. P. Karrer, J. D. Ferry, Helv. chim. acta 17, 358 (1934).
4. А. Г. Пасынский, Высокомолекулярные соединения, вып. 8, Госхимиздат, М., 1949, стр. 6.
5. R. Fordlyce, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. 61, 1912 (1939).
6. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 140.
7. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1955, 344.
8. М. Ф. Шостаковский и В. А. Гладышевская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 362.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

П. П. ШОРЫГИН, Т. Н. ШКУРИНА, М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Ф. П. СИДЕЛЬКОВСКАЯ и М. Г. ЗЕЛЕНСКАЯ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВИНИЛЛАКТАМОВ И АНИЛИДОВ

В ряду непредельных соединений большой интерес представляет группа виниллактамов общего строения, $R-N-C(=O)-(CH_2)_n$ (цикл), отличающихся большой реакционной способностью. Двойная связь рассматриваемых соединений весьма активна, и свойства этих соединений близки к свойствам простых виниловых эфиров. В исследованиях, проведенных Шостаковским, Сидельковской и Зеленской [1], выявлен ряд закономерностей в химических свойствах виниллактамов, а также характер поведения отдельных представителей этого ряда в зависимости от величины цикла.

Представляло большой интерес выяснить ряд вопросов, связанных со строением виниллактамов и их реакционной способностью, в первую очередь — об особенностях двойных связей C = C и C = O, о влиянии величины цикла на свойства виниллактамов и о возможном наличии таутомерии. В молекулах виниллактамов имеется система связей C = C —N—C = O; взаимное влияние атомов и групп в этих молекулах можно упрощенно, в первом приближении, рассматривать как влияние азота на связи C = C и C = O и как взаимное влияние этих двойных связей.

Рассмотрим вначале признаки взаимного влияния атомных групп в более простых молекулах (с системами связей C=C—N< и >N—C=O). Исследование спектров молекул типа $R_2N—C(X)=O$ показывает, что аминогруппа сильно снижает частоту валентного колебания карбонильной группы и вызывает приближение полосы поглощения в ультрафиолетовых спектрах. Известно также, что дипольные моменты подобных молекул аномально велики. Влияние аминогруппы на двойную связь мало изучено, но известно, что интенсивная полоса поглощения у соединения со структурой типа

$$C-C=C-N\langle C-C-C-C-C \rangle \text{ (цикл)}$$

лежит на 40 $m\mu$ ближе, чем у моноолефинов [2]. Молекулы, у которых карбонильная группа и двойная связь C=C присоединены к одному и тому же атому азота, еще менее изучены.

В настоящей работе исследованы спектры комбинационного рассеяния и ультрафиолетовые спектры поглощения винилпирролидона, винилпиперидона, винилкапролактама, а также спектры ряда молекул с системами связей «бензольное кольцо — азот — карбонильная группа» (форманилид, ацетанилид и др.). Наряду с этим получены спектры более про-

стых молекул, содержащих атом азота и карбонильную группу (пирролидон, N-бутилпирролидон, капролактам и диметилацетамид), а также молекул, содержащих атом азота и двойную связь C=C (1-бутенилпиперидин).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения спектров комбинационного рассеяния использовался спектрограф ИСП-51 (линейная дисперсия 27 Å/*мм* в области 4400 Å). Источником света служил трехламповый осветитель с ртутными лампами ПРК-2. Возбуждающая линия ртути 4358 Å. Для определения интенсивности линии комбинационного рассеяния (I) исследовались 10—30%-ные растворы в CCl_4; в качестве единицы принята $^1/_{100}$ интегральной интенсивности линии 313 $см^{-1}$ CCl_4 в расчете на 1 *М*. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов в гептане (λ и ε) измерялись при помощи спектрофотометра СФ-4. Результаты исследования представлены в табл. 1, 2 и 3 и на фиг. 1.

Таблица 1

Вещество	Структура молекул *	ω в $см^{-1}$			I		λ_{max} в $m\mu$	ε_{max}**
		C=C в CCl_4	C=O жид.	C=O в CCl_4	C=C	C=O		
Ацетон	C—CO—C	—	1710	1720	—	14	188	900
Диметил-ацетамид	(C)(C)N—CO—C	—	1649	1652	—	20	218	1000
1-Бутенил-пиперидин	Et—C=C—N<(C—C)(C—C)>C	1652	—	—	100	—	228	6000
Пирролидон	HN<(C—C)(CO—C)	—	1700 1664	~1710	—	16 —	—	(110)**
N-Бутил-пирролидон	Bu—N<(C—C)(CO—C)	—	1689	1690	—	25	—	(550)
Капролактам	HN<(C—C—C)(CO—C—C)	—	—	1657	—	—	—	(250)
Винилпирролидон	C=C—N<(C—C)(CO—C)	1634***	1700	1705	190	95	235	14000
Винилпиперидон	C=C—N<(C—C)(CO—C)>C	1634	—	1666	120	100	236	12500
Винилкапролактам	C=C—N<(C—C—C)(CO—C—C)	1627	—	1661	120	105	237	13600
Окись мезитила	(C)(C)C=C—C(=O)—C	1639	—	1716	—	75	—	—

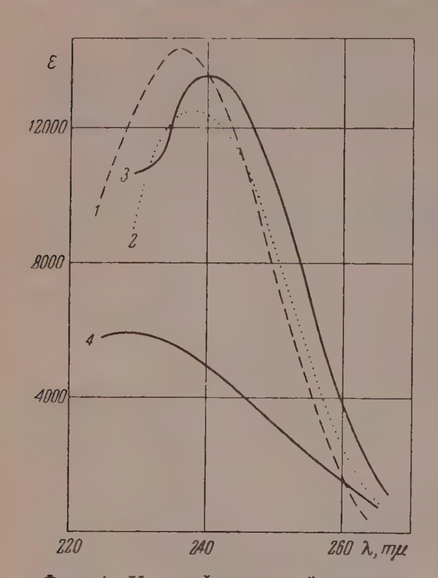
* Атомы водорода в формулах опущены.

** Значения ε, заключенные в скобки, обозначают величину поглощения в области 220$m\mu$, а не в максимуме, который может лежать дальше.

*** Частота C=C в чистой жидкости 1632 $см^{-1}$.

В спектре ацетона частота валентного колебания карбонильной группы имеет значение 1710 $см^{-1}$. Под влиянием аминогруппы у диметилацетамида частота C=O снижается на 60 $см^{-1}$, а интенсивность линии комбинационного рассеяния несколько возрастает. В спектре N-бутилпирролидона наблюдается приблизительно такая же картина. У пирролидона усложняющим обстоятельством является наличие группы NH, способной к ассоциации. Здесь в области частоты C=O обнаружены две линии: 1664 и 1700 $см^{-1}$. У растворов в четыреххлористом углероде линия 1664 $см^{-1}$ значительно слабее, чем линия 1700 $см^{-1}$; по-видимому, последняя относится к мономерным молекулам, а линия 1664 $см^{-1}$ — к продуктам ассоциа-

ции. Наличие одной линии C=O (1689 $см^{-1}$) у N-бутилпирролидона, который, вероятно, почти не ассоциирован, находится в удовлетворительном согласии с таким объяснением. Тот факт, что частота C=O у N-бутилпирролидона немного ниже, чем у незамещенного пирролидона, а интенсивность выше, не представляет собой ничего необычного: известно, что диметиламиногруппа сильнее влияет на частоту C=O, чем аминогруппа (т. е. приводит к большому снижению ее). Это можно видеть, сравнивая спектры поглощения ацетамида, N-метилацетамида и N-диметилацетамида. При сравнении спектра диметилацетамида со спектром N-бутилпирролидона нужно иметь в виду, что наличие пятичленного цикла может привести к повышению частоты карбонильной группы. Известно (3), что частота C=O циклопентанона выше на 35 $см^{-1}$, чем у циклогексанона и кетонов с открытыми цепями.



Фиг. 1. Ультрафиолетовый спектр:

1 — винилпирролидона; 2 — винилпиперидона; 3 — винилкапролактама; 4 — 1-бутенилпиперидина

Из числа соединений, содержащих систему связей C=C—N<, мы располагали 1-бутенилпиперидином. В спектре поглощения его наблюдается интенсивная полоса (ε=6000) в области 228 mμ, а в спектре комбинационного рассеяния—весьма интенсивная линия C = C с частотой 1652 $см^{-1}$. Так как конфигурация молекулы (цис или транс) неизвестна, то по значению частоты детальных суждений о влиянии атома азота на двойную связь C=C сделать нельзя; можно лишь сказать, что частота C=C немного снижена. Коэффициент интенсивности линии C=C у бутенилпиперидина втрое больше, чем у олефинов. Таким образом, наличие атома азота при двойной связи существенно влияет на оптические свойства.

Таблица 2

Вещество	Растворитель	Линии к. р.	
		C=C	C=O
Винилпирролидон	Циклогексан	1634	1708
	Четыреххлористый углерод	1634	1705
	Метиловый спирт	1637	1687
	Чистая жидкость	1632	1703
Винилкапролактам	Циклогексан	1626	1671
	Четыреххлористый углерод	1625	1666
	Метиловый спирт	1628	1648

Полоса поглощения молекул с системой связей >N—C=C рассматривалась [2] как полоса двойной связи C=C, смещенная из области 180 mμ в область 230 mμ под влиянием азота. В молекулах, содержащих систему связей C=C — N —C =O в области частот двойных связей, имеются две ли-

нии. Одна из них совпадает по положению с частотой двойной связи алкенов-1 и, очевидно, относится к связи С=С; другая относится к связи С = О. Это отнесение подтверждают данные по исследованию влияния растворителей; в полярных растворителях линия С=С почти не смещается, а линия С=О заметно изменяет положение (табл. 2).

В отношении частоты и интенсивности линии С=О можно было ожидать сходства виниллактамов с соответствующими лактамами. Эти предположения приблизительно оправдываются в отношении частоты карбонильной группы (см. табл. 1), но не в отношении интенсивности соответствующих линий. Частота двойной связи С=О в винилпирролидоне выше, чем у двух других виниллактамов. Очевидно, это связано с влиянием напряжения в пятичленном цикле. Однако нужно отметить, что указанная частота винилпирролидона еще выше, чем у N-бутилпирролидона. Если бы вместо винилпирролидона и винилпиперидона мы имели дело с изомерными молекулами типа

```
                N — C                       N — C
               //    |                     //     \
C = C — O — C        |   и  C = C — O — C          C,
               \     |                     \      /
                C — C                       C — C
```

то частоты двойной связи С=N должны были бы у этих соединений различаться; известно, что частота С=С в пятичленном цикле циклопентена на 40 $см^{-1}$ ниже, чем в шестичленном цикле циклогексена. Здесь же рассматриваемая частота выше в случае пятичленного цикла и таким образом ведет себя подобно частоте С=О циклических кетонов (циклопентанона и циклогексанона).

Коэффициент интенсивности линии С=С винилпиперидона и винилкапролактама довольно высок и близок к значению у виниламина; у винилпирролидона наблюдается существенно большее значение этого коэффициента. Что касается линии С=О, то у всех трех виниллактамов она намного интенсивнее, чем у соединений с системой связей $>$N—C=O. Вместе с тем следует отметить, что интенсивная полоса поглощения у виниллактамов расположена значительно ближе, чем у молекул с системой связей $>$N—C=O, и немного ближе и интенсивнее, чем у молекул с системой связей $>$N — C=C (фиг. 1). Значительных отличий системы C=C—N—C=O от системы C=C—N$<$ в спектрах поглощения во всяком случае не наблюдается.

Аномалии в интенсивности линии комбинационного рассеяния С=О являются наиболее заметной особенностью спектров виниллактамов, отличающей последние от молекул с системами связей C=C—N$<$ и $>$N—C=O. Эти аномалии можно рассматривать как результат влияния двойной связи С=С через атом азота на карбонильную группу.

Если это действительно имеет место у виниллактамов, то можно было ожидать сходных особенностей в спектрах других соединений, у которых карбонильная группа присоединена к группам, содержащим кратные связи СС через атом азота. В связи с этим мы исследовали спектры форманилида, ацетанилида, N-метилформанилида, N-этилацетанилида.

Известно [4], что интенсивность линии бензольного кольца в области 1600 $см^{-1}$ очень чувствительна к влиянию заместителей. Из табл. 3 видно, что линия $\sim$ 1600 $см^{-1}$ бензольного кольца (обозначенная в табл. 3 буквами б. к.) у N-метилформанилида и N-этилацетанилида имеет интенсивность выше, чем у моноалкилбензолов, но ниже, чем у монометил- и диметиланилина; в то же время линия С=О в три раза интенсивнее, чем у N-диметилацетамида. У форманилида и ацетанилида картина резко меняется. Возрастает интенсивность линии бензольного кольца и снижается интенсивность линии С=О. Это, возможно, объясняется тем, что в молекуле форм-

Таблица 3

Вещество	Формула	$\omega_{C=O}$ в $см^{-1}$	I		λ_{max} в $m\mu$ (в гептане)	ε_{max}
			C=O	б. к.		
Форманилид	$C_6H_5 \cdot NH \cdot COH$	~1680	~30	230	240	13300
Ацетанилид	$C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot Me$	~1700	~30	200	238	14000
N-метилформанилид	$C_6H_5 \cdot NMe \cdot CHO$	1680	80	120	240	10000
N-этилацетанилид	$C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot Me$	1666	70	80	238	5500
N-метилацетамид [5]	$MeHN \cdot CO \cdot Me$	1683	—	—	—	—
N-диметилацетамид	$Me_2NCO \cdot Me$	1652	20	—	—	—
Метиланилин [4]	C_6H_5NMeH	—	—	110	238	14000
Диметиланилин [4]	$C_6H_5 \cdot NMe_2$	—	—	160	250	14000
Толуол [4]	$C_6H_5 \cdot Me$	—	—	39	205	8100

анилида имеется копланарная система C_6H_5NC и некопланарная система C—N—COH, а алкилирование азота приводит к нарушению копланарности первой системы, в то время как вторая система становится ближе к плоской. В таком случае становится понятным, что у форманилида сильнее выражены признаки сопряжения азота с бензольным кольцом (они имеют доминирующее значение для спектров поглощения [6]), а у продуктов алкилирования сильнее выражены признаки влияния азота на карбонильную группу. Спектры анилидов показывают, что у этих соединений также не наблюдается независимости систем связей PhN и NCO и имеет место аномальное усиление линии CO и линии бензольного кольца, т. е. признаки взаимного влияния карбонильной группы и бензольного кольца через атом азота.

ВЫВОДЫ

1. Изучены спектры виниллактамов и анилидов. Дана интерпретация частот двойных связей и особенностей спектров, отражающих взаимное влияние атомных групп в этих молекулах.

2. В спектрах виниллактамов в области частот двойных связей наблюдаются две линии, одна из которых относится к связи C=C, а другая — к C=O. Частота C=O понижена почти в такой же степени, как у молекул, содержащих систему связей >N—C=O; очевидно, здесь также имеет место влияние азота на жесткость связи C=O.

3. Аномалии в интенсивности линий комбинационного рассеяния C=O и C=C являются наиболее существенной особенностью спектров виниллактамов, отличающей их от молекул с системами связей C=C—N< и >N—C=O. Эти аномалии рассматриваются как результат взаимного влияния двойных связей через атом азота в системе связей C=C—N—C=O. Они находятся в соответствии с особенностями спектров поглощения. Сходные соотношения наблюдаются в спектрах анилидов.

5. Алкилирование азота в анилидах ослабляет признаки сопряжения азота с бензольным кольцом и усиливает признаки сопряжения с карбонильной группой. Это дает основание предполагать, что в молекулах $C_6H_5NRCO \cdot X$ нарушена компланарность системы C_6H_5—N—C, а система C—N—COX становится ближе к плоской.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Ф. Шостаковский, Ф. П. Сидельковская и М. Г. Зеленская, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 690; 1957, 1457.
2. R. Bowden, E. Braude, E. Jones, J. Chem. Soc. 1946, 948.
3. E. Corey, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2301 (1953).
4. П. П. Шорыгин и З. С. Егорова, Докл. АН СССР, 117, 856 (1957).
5. A. Gierer, Z. Naturforschung, 8b, 645 (1953).
6. П. П. Шорыгин, З. Б. Алауне, Тр. АН Литовской ССР, Б 4(20), 57 (1959).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1959, № 12

Я. Т. ЭЙДУС, К. В. ПУЗИЦКИЙ и И. В. ГУСЕВА

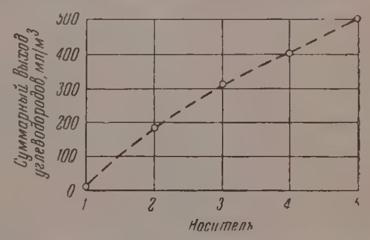
О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 25. ВЛИЯНИЕ РОДА НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ КОБАЛЬТ — ТОРИЕВОГО КОНТАКТА В РЕАКЦИИ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ЭТИЛЕНОМ

Первоначально в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом был применен осажденный кобальт — ториевый контакт, нанесенный на кизельгур (кисатиби). Весовое отношение кобальта к носителю составляло 1 : 1, а количество ThO_2 — 18%, считая на металлический кобальт. Результаты, полученные с этим контактом, были сообщены ранее [1]. При работе с этим катализатором выход жидких продуктов составлял 350—450 *мл/м*^{3} или 30—50 *мл/л* катализатора в час при составе исходного газа: 50% C_2H_4, 35% H_2 и 15% CO. Этилен гидрировался на 20% в этан. Попытка провести гидроконденсацию окиси углерода с этиленом в присутствии контактов, не содержащих кобальта, показала, что такие контакты неактивны, хотя обладают в некоторых случаях гидрирующей способностью. Замена части кобальта на никель снижает у контакта конденсирующие свойства и повышает его гидрирующую способность [2]. Представляло интерес исследовать влияние рода носителя на активность кобальт—ториевого контакта в этой реакции, т. е. изучить поведение последнего при условиях замены кизельгура (кисатиби) на другой носитель.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура и порядок проведения опытов оставались прежними [1]. Опыты проводились со смесями $C_2H_4 : H_2 = 1{:}0{,}8—1$, содержавшими 5—6% CO, в проточной системе при 190—200° и атмосферном давлении. Объемная скорость исходного газа составляла 100—120 час$^{-1}$. Примененные катализаторы готовились осаждением поташом из растворов нитратов. в присутствии носителя, содержали Co в количестве 5 *г* и помещались в контактной трубке слоем длиной 30—35 *см*. Перед работой они восстанавливались в струе водорода при 400—450°. Регенерация осуществлялась водородом при 450° в течение трех часов.



Фиг. 1. Co — ThO_2-контакты. Влияние природы носителя контакта на суммарный выход углеводородов:
1 — силикагель; *2* — активированный уголь; *3* — окись алюминия; *4* — кизельгур (кисатиби); *5* — муслюмовская глина

В качестве носителя кобальт—ториевого контакта нами применялись силикагель, окись алюминия, активированный уголь, муслюмовская глина и некоторые смеси этих материалов. Результаты опытов с контактами на этих носителях приведены в табл. 1—5 и рис. 1. Эти данные наглядно показывают, что природа носителя весьма существенно влияет на активность катализатора.

Таблица 1

Гидроконденсация окиси углерода с этиленом над Co—ThO_2-контактами, отложенными на силикагеле и активированном угле

Номер контакта	Носитель	Длительность работы контакта в часах	Температура в °C: восстановления	Температура в °C: регенерации	Контракция газа в %	Выход углеводородов в *мл/м³*: тяжелое масло	легкое масло	газоль	суммарный
1	Силикагель	5	450	—	—	0,0	0,0	0,0	0,0
2	То же	20	450	—	68,0	113,5	276,5	262,8	652,7
	» »	10	—	450	62,0	65,0	173,8	137,8	375,8
3	Активированный уголь	15	410	—	62,5— 33,8	72,6— 33,8	145,2 94,7	71,5	176,0
	То же	5	—	450	39,1	21,9			
4	» »	10	450	—	57,8— 41,0	30,1— 14,3	108,5	7,1	116,0 80,0

Контакт Co — ThO_2 — силикагель

К о н т а к т 1. Co : ThO_2 : силикагель (1 : 0,18 : 2) имел в качестве носителя молотый продажный силикагель (КСК). Пердварительно контакт восстанавливался водородом при 450° в течение 5 час.; он оказался неактивным в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом. Ни жидкого конденсата, ни газоля не образовалось (табл. 1).

К о н т а к т 2. Co : ThO_2 : силикагель (2 : 0,18 : 2) готовился, как и предыдущий, с той лишь разницей, что в качестве носителя применялся отработанный контакт 1, причем на нем осаждалась поташом новая порция кобальта, но в отсутствие нитрата тория. За 25 час. работы средняя контракция газа составляла 68%. За последние 20 час. средний суммарный выход углеводородов составлял 652,7 *мл/м³*, или 53,7 *мл/л*, катализатора в час. Однако за последние 5 час. выход упал до 497,3 *мл/м³* или 40,6 *мл/л·час*. Контакт подвергался регенерации путем трехчасовой обработки водородом при температуре 450°. Однако его первоначальная активность не восстановилась. Средний суммарный выход после регенерации за 10 час. работы составлял 375,8 *мл/м³*, или 33,5 *мл/л·час* (табл. 1). Из полученных данных видно, что повышение содержания кобальта привело к активизации контакта 1.

Контакт Co — ThO_2 — активированный уголь

К о н т а к т 3. Co : ThO_2 : активированный уголь (1 : 0,18 : 2): березовый активированный уголь применялся в виде порошка. Восстановление контакта проводилось водородом при 410° в течение 5,5 час. Контакт оказался мало активным и каталитически нестойким. За 15 час. работы суммарный выход углеводородов снизился с 217,8 до 107,2 *мл/м³*, или с 15,0 до 10,0 *мл/л·час*. Контракция газа упала с 62,5 до 33,8%. Повторная обработка контакта водородом при 450° в течение 3 час. не привела к регенерации контакта. Суммарный выход углеводородов за 5 час. после этого составлял 116,6 *мл/м³*, или 8,0 *мл/л·час*, при контракции 39,1% (табл. 1). Следовательно, замена кизельгура (кисатиби) активированным углем приводит к понижению активности катализатора Co — ThO_2.

Интересно отметить, что аналогичный к о н т а к т 4 (табл. 1), восстановленный водородом при 450°, оказался еще менее активным и стойким, чем контакт, восстановленный при 410°. За 10 час. его активность сильно упала. Выход снизился с 138,6 до 21,4 *мл/м³* или с 13,1 до 1,7 *мл/л·час*. Однако контракция газа упала только с 57,8 до 41%, что указывает на то, что гидрирующая способность контакта в значительной степени

сохранилась. Таким образом, березовый активированный уголь не пригоден в качестве носителя для Co — ThO_2-контакта, так как получаются каталитически нестойкие, мало активные и нерегенерируемые контакты.

Контакт Co — ThO_2 — Al_2O_3

Контакт 5. Co — ThO_2 — Al_2O_3 (1 : 0,18 : 5); в качестве носителя была взята продажная окись алюминия. Контакт восстановлен водородом при 400° в течение 5 час. За первые 21,5 час. работы в среднем контракция газа была 58,3%; средний выход углеводородов — 312,7 *мл/м³* или 26,5 *мл/л·час*. Последующая обработка водородом при 450° не только восстановила первоначальную активность, но даже значительно повысила ее. За 22 часа работы после регенерации, в среднем контракция газа составляла 68,7%, выход углеводородов 545,0 *мл/м³*, или 43,4 *мл/л·час*., (табл. 2). Этилен вступил в реакцию на 90—97%, причем 36—45% его

Таблица 2

Гидроконденсация окиси углерода с этиленом над Co—ThO_2—Al_2O_3-контактами

Номер контакта	Носитель	Длительность работы контакта в часах	Температура в °C		Контракция газа в %	Выход углеводородов в *мл/м³*			
			восстановления	регенерации		тяжелое масло	легкое масло	газоль	суммарный
5	Al_2O_3	21,5	400	—	58,3	69,3	155,6	87,8	312,7
5	То же	22	—	450	68,7	120,0	186,0	239,0	545,0

прогидрировалось в этан. Из приведенных данных видно, что Co — ThO_2 — Al_2O_3 представляет собой активный и хорошо регенерируемый контакт, причем после регенерации сильно повышается выход конденсата, особенно за счет повышения выхода газоля.

Контакт Co — ThO_2 — муслюмовская глина* (1:0,18:2)

Испытание муслюмовской глины в качестве носителя Co — ThO_2-катализатора показало, что она вполне пригодна для этой цели (табл. 3).

Таблица 3

Гидроконденсация окиси углерода с этиленом над контактом Co—ThO_2 — муслюмовская глина

Номер контакта	Носитель	Длительность работы контакта в часах	Температура восстановления в °C	Контракция газа в %	Выход углеводородов в *мл/м³*			
					тяжелое масло	легкое масло	газоль	суммарный
6	Муслюмовская глина (необработанная)	10	450	55,0	86,0	18,0	56,1	322,1
		25,5	—	56,2	84,1	135,4	53,8	273,3
7	То же	20	450	59,2	111,5	177,3	35,8	324,6
8	Муслюмовская глина, прогретая при температуре 550°	20	450	57,0	83,0	117,2	23,9	224,1
9	Муслюмовская глина, прогретая при температуре 450°	15	450	69,0	107,5	220,6	216,2	544,3
10	То же	20	450	68,0	100,6	174,9	201,0	476,3

Однако активность катализатора в значительной степени зависит от предварительной обработки глины. Контакты перед реакцией восстанавливались водородом в течение 5 час. при 450°.

---

* Муслюмовская глина имеет характер флоридиновой глины; ее состав: гигроскопическая вода 4,38—7,52%, потери от прокаливания 7,2—16,04%; SiO_2 54,55—55,94%; Fe_2O_3 8,7—12,9%; Al_2O_3 16,79—20,73%; CaO 1, 21—2,4%; MgO 2,73—3,81%

Контакты 6 и 7 имели в качестве носителя муслюмовскую глину, применявшуюся без предварительной обработки. За 10 час. на контакте 6 средний суммарный выход составлял 322,1 *мл/м³*, или 32,6 *мл/л·час*, при контракции газа 55,0%. После регенерации за 25,5 час. работы средний выход составлял 273,3 *мл/м³*, или 30,0 *мл/л·час.*, при контракции 56,2%. Аналогично на контакте 7 за 20 час. реакции получено углеводородов 324,6 *мл/м³*, или 36,5 *мл/л·час*, при контракции газа 59,2%.

Контакт 8 имел носителем муслюмовскую глину, предварительно прогретую в струе воздуха в течение 4 час. при температуре 550°. За 20 час. работы суммарный выход углеводородов составлял 224,1 *мл/м³*, или 21 *мл/л·час*, при контракции газа 57,0%. Этилен вступал в реакцию на 90%, однако до 65% прореагировавшего этилена прогидрировалось в этан.

Контакты 9 и 10 имели в качестве носителя муслюмовскую глину, предварительно прогретую в струе воздуха в течение 4 час. при температуре 450°. За 15 час. работы контакта 9 в среднем получен выход углеводородов 544,3 *мл/м³*, или 71 *мл/л·час*, при контракции 69%. Аналогичным образом над контактом 10 за 20 час. получен средний суммарный выход 476,5 *мл/м³*, или 45,6 *мл/л.·час*, при контракции газа 68%. Этилен реагировал на 90—98%, причем 32—50% этилена, вошедшего в реакцию, прогидрировалось в этан. Окись углерода почти нацело вступила в реакцию. Обращает на себя внимание высокий выход конденсата и, в особенности, значительный выход газоля (~ 50%, по объему всех углеводородов) (табл. 3).

Из приведенных данных видно, что прогревание муслюмовской глины в струе воздуха при температуре 550° резко снижает активность контакта. Средний суммарный выход падает с 325 *мл/м³*, или 36 *мл/л·час*, для контакта на необработанной глине до 224 *мл/м³*, или 21 *мл/л·час*, для контакта на глине, прокаленной при 550°. Совершенно другое действие оказывает прогревание глины при более низкой температуре 450°: активность контакта повышается; общий выход растет до 500—540 *мл/м³*, или 50—70 *мл/л·час*, причем в особенности повышается выход газоля — больше 200 *мл/м³*. Таким образом, муслюмовская глина, прогретая при температуре 450°, может служить эффективным носителем Co — ThO_2-контакта, способствующим повышению общего выхода конденсата и, главным образом выхода газоля, при гидроконденсации окиси углерода с этиленом.

Катализатор Co — ThO_2 — муслюмовская глина обладает достаточной стойкостью (40 час. катализатор работал без снижения активности). Активность катализатора, однако, зависит, как и следовало ожидать, и от прочих условий его приготовления. В этом отношении интерес представляет влияние на активность катализатора температуры его восстановления и чистоты поташа, которым производится осаждение.

Контакты 11 и 12. Эти контакты одного приготовления осаждались, как обычно, в присутствии прогретой при температуре 450° муслюмовской глины поташом, однако этот поташ содержал примесь соды (несколько процентов). Над контактом 11 за 20 час. работы контракция газа составляла 62%, выход углеводородов 344,4 *мл/м³*, или 35,7 *мл/л·час*. После регенерации контакта за 21 час работы контракция газа составляла 65%, выход углеводородов 398,2 *мл/м³*, или 35,9 *мл/л·час*. Над контактом 12 за 20 час. работы при контракции 62% получено углеводородов 364,0 *мл/м³*, или 41,0 *мл/л·час*. После регенерации в течение 21 часа работы при контракции газа 62% получено углеводородов 413,5 *мл/м³*, или 42,6 *мл/л·час* (табл. 4). Из этих данных видно, что осаждение поташом, содержащим примесь соды, приводит к контакту с пониженной активностью.

Контакт 13 отличается от контактов 11 и 12 тем, что он восстанавливался водородом при более низкой температуре 400°; он также получался осаждением поташом, содержавшим соду. Над этим контактом за рабочий период 11 час. контракция газа составляла 62,8%, выход углево-

Таблица 4

Влияние примеси соды в поташе при осаждении, а также температуры восстановления и регенерации на активность контакта Co—ThO_2 — муслюмовская глина

Номер контакта	Наличие примеси соды в поташе	Температура восстановления и регенерации в °C	Длительность работы в часах	Контракция газа в %	Выход углеводородов в $мл/м^3$			
					тяжелое масло	легкое масло	газоль	суммарный
11	Имеется	450	20	62,0	100,3	164,9	79,2	344,4
	»	450*	21	65,0	130,2	172,9	95,1	398,2
12	»	450	20	62,0	101,3	187,6	75,1	364,0
	»	450*	21	62,0	114,0	175,0	124,5	413,5
13	»	400	11	62,8	87,8	162,6	26,2	276,6
	»	450*	5	62,2	106,0	164,0	28,9	298,9
14	Нет	400	16	52,1	204,4	164,7 (легкое масло и газоль)		369,1
	»	450*	15	50,0	279,3	144,0 (легкое масло и газоль)		423,3
	»	450*	10	59,0	378,3	140,0 (легкое масло и газоль)		518,3

* Контакт регенерирован.

дородов 276,6 $мл/м^3$, или 26,8 $мл/л \cdot час$. После регенерации контакта выход углеводородов составлял 298,9 $мл/м^3$, или 24,8 $мл/л \cdot час$, при контракции газа 62,2%.

Контакт 14 получен осаждением чистым поташом и восстановлен водородом при 400° в течение 5 час.; над ним получено за 16 час. работы 369,1 $мл/м^3$, или 28,3 $мл/л \cdot час$, при контракции газа 52,1%. После регенерации выход составлял за 15 час. работы 423,3 $мл/м^3$, или 32,3 $мл/л \cdot час$, а после вторичной регенерации за 10 час.— 518,3 $мл/м^3$, или 42,5 $мл/л \cdot час$, при контракции 59%. В табл. 4 приведены данные, показывающие влияние температуры восстановления контакта и примеси соды в поташе, которым производится осаждение, на активность контакта Co — ThO_2 — муслюмовская глина, причем последняя прогревалась при 450°.

Из табл. 4 видно, что снижение температуры восстановления контакта с 450 до 400° вызывает падение общего среднего выхода углеводородов, примерно с 350 до 275 $мл/м^3$, а примесь соды в поташе, который применяется для осаждения, вызывает снижение с 369 до 275 $мл/м^3$, причем одновременно с общим выходом углеводородов падает и выход газоля. Из этих данных следует, что осаждение катализатора Co — ThO_2 — муслюмовская глина необходимо проводить поташом без примеси соды, а восстановление этого контакта следует осуществлять водородом при 450°.

Контакт Co — ThO_2 — муслюмовская глина — активированный] уголь (1:0,18:2:1)

Контакт 15 имел в качестве носителя смесь муслюмовской глины, прогретой при температуре 450°, и березовый активированный уголь. Восстановление производилось при 410° водородом в течение 5 час. За 15 час. работы получено углеводородов 299,5 $мл/м^3$, или 28,8 $мл/л \cdot час$, при контракции газа 49,5% (табл. 5). Сравнение этих данных с результатами, полученными с контактом 14 (табл. 4), показывает, что добавка активированного угля к муслюмовской глине в качестве носителя контакта Co — ThO_2 приводит к снижению его активности.

Контакт Co — ThO_2 — муслюмовская глина — окись алюминия

Контакт 16. Co : ThO_2 : муслюмовская глина : Al_2O_3 (1 : 0,18 : 2 : 1) восстанавливался водородом при 450° в течение 4,5 час. За 15 час. работы при средней контракции 64% получен суммарный выход 441,1 $мл/м^3$, или 41,4 $мл/л \cdot час$ (табл. 5).

Контакт 17. Co : ThO_2 : муслюмовская глина : Al_2O_3 (1 : 0,18 : 2 : 2) восстанавливался водородом при 400° в течение 4 час. За 11 час. по-

Таблица 5

Активность контакта Co—ThO_2 — муслюмовская глина — второй компонент носителя в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом

Номер контакта	Второй компонент носителя	Температура восстановления в °C	Длительность работы в часах	Средняя контракция газа в %	Выход углеводородов в мл/м³			
					тяжелое масло	легкое масло	газоль	суммарный
15	Активир. уголь	410	15	49,5	208	91,5		299,5
16	Al_2O_3	450	15	64,0	81,0	196,6	163,5	441,1
17	Al_2O_3	400	11	60,4	60,6	132,2	37,3	229,7

лучено углеводородов 229,7 *мл/м³*, или 17,7 *мл/л·час* (табл. 5). Из этих данных видно, что добавка к контакту большого количества окиси алюминия ведет к снижению активности почти в два раза. Применение в качестве носителя смеси муслюмовской глины и окиси алюминия не улучшает контакт по сравнению с катализатором, отложенным на одной муслюмовской глине или на окиси алюминия.

Из рассмотрения полученных в работе результатов видно, что из всех испытанных носителей особенно выделяется муслюмовская глина, предварительно прогретая в струе воздуха при температуре 450°. Осаждение контакта в присутствии такой глины должно производиться свободным от соды поташом из раствора нитрата кобальта, а восстановление приготовленного катализатора — при 450°. Интересно отметить, что не менее эффективным носителем оказалась и окись алюминия. Получаемый при этом контакт характеризуется ростом активности в результате регенерации его в токе водорода при 450°. Силикагель оказался мало пригодным носителем. Однако весь контакт кобальт—силикагель, будучи взят как носитель, показал весьма интересные свойства. Полученный в результате двойного осаждения контакт 2 оказался весьма активным в реакции гидроконденсации, однако мало регенерируемым, что резко отличает его от контакта 5, отложенного на окиси алюминия. Контакт, отложенный на активированном угле, оказался малоактивным, нестойким и нерегенерируемым.

Таким образом, активность Co — ThO_2-контактов в зависимости от носителя падает в следующем порядке: муслюмовская глина > кизельгур (кисатиби) > окись алюминия > активированный уголь > силикагель.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние рода носителя на активность Co — ThO_2-контакта в реакции гидроконденсации окиси углерода с этиленом.
2. Активированный уголь и силикагель непригодны в качестве носителя этого контакта.
3. Муслюмовская глина, в особенности прогретая при 450°, может служить эффективным носителем для Co — ThO_2-контакта, способствующим повышению общего выхода конденсата и, в частности, газоля.
4. Контакт Co — ThO_2, отложенный на окиси алюминия, активен и регенерируется, причем после регенерации его активность повышается, главным образом в отношении образования легких углеводородов (газоля).

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 4.V.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и К. В. Пузицкий, Докл. АН СССР 54, 35 (1946); Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и К. В. Пузицкий, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1949, 110.
2. Я. Т. Эйдус и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1649.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

А. А. ЧУКСАНОВА, Л. Л. СЕРГЕЕВА и Н. Н. ШОРЫГИНА

ПОВЕДЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ЛИГНИНА ПРИ НИТРОВАНИИ

Ранее было показано [1], что нитролигнины, полученные нитрованием солянокислотного и гидролизного лигнинов, в зависимости от нитрующего агента и условий реакции различны по количеству связанного азота, по содержанию функциональных групп и ряду других свойств. Примерно такие же выводы вытекают из работ других исследователей [2—4] по нитрованию лигнина. Следует отметить, что при всех условиях нитрования лигнина образуется одинаковое количество неэфирного азота (~4%), который, по-видимому, связан в форме нитрогруппы. Высоконитрованные лигнины содержали эфирный азот от 1 до 6,5%. Обычными химическими реакциями нитрогруппа в нитролигнинах не обнаружена. Нитрование лигнина сопровождается окислительными процессами. В результате имеет место частичное изменение функциональных групп ядра и, вероятно, боковых цепей структурных единиц лигнина. Попытка разложить молекулы нитролигнина на осколки, с тем чтобы на фрагментах изучить его строение, не имела успеха, вследствие неожиданно приобретенной устойчивости к окислению боковых цепей звеньев нитролигнина.

В целях понимания процессов, имеющих место при нитровании лигнина, нами исследовалось действие азотной кислоты на модельные соединения. В качестве моделей были выбраны следующие мономеры:

R₁ / OCH₃ / OR₂ (формула бензольного кольца)

(I) $R_1 = CHOH-CH_2-CH_3$, $R_2 = CH_3$
(II) $R_1 = CHOH-CH_2-CH_3$, $R_2 = H$
(III) $R_1 = CH_2-CHOH-CH_3$, $R_2 = CH_3$
(IV) $R_1 = CH_2-CHOH-CH_3$, $R_2 = H$
(V) $R_1 = CH_2-CH_2-CH_2OH$, $R_2 = CH_3$
(VI) $R_1 = CH_2-CH_2-CH_2OH$, $R_2 = H$
(VII) $R_1 = CH_2-CO-CH_3$, $R_2 = CH_3$
(VIII) $R_1 = CH_2-CO-CH_3$, $R_2 = H$

Соединения (II), (IV) и (VI) были получены Семечкиной и Шорыгиной при разложении лигнина натрием в растворе жидкого NH_3. Поэтому использование их в качестве моделей лигнина имеет определенное основание. Эти соединения могут являться лишь конечными звеньями молекул лигнина. Моделями же средних звеньев могут служить соединения (I), (III), (V), т. е. те же соединения, но с этерифицированными фенольными гидроксилами.

Нитрование проводилось в среде четыреххлористого углерода при низкой температуре (5°) при различных соотношениях азотной кислоты к нитруемому веществу. Продукты реакции разделялись на сорбенте (Al_2O_3). При нитровании 1-(3,4-диметоксифенил)пропанола-1 [1] 3*M* азотной кислоты получены следующие нитросоединения: 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанол-1, т. пл. 86°; незначительное количество динитропроизводного, по-видимому 1-(2,6-динитро-3,4-диметоксифенил)пропанол-1, т. пл. 95, и два нитропродукта состава $C_{22}H_{28}O_9N_2$; один из них, т. пл. 206, мол. вес 462 (криоскопически, в бензоле), при окислении азотной кисло-

той (15%) дал 4,5-динитровератрол (т. пл. 128°). Другой плавился при 134° и при окислении его получен 4,5-динитровератрол.

Нитрование 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанола-1 (II) 2 *M* азотной кислоты привело к получению 3,5-динитрогваякола (т. пл. 122°) и нитропродукта состава $C_{20}H_{24}O_9N_2$ (т. пл. 140—141°), мол. вес. 416 (криоскопически, в бензоле). При нитровании (II) в тех же условиях 3 *M* азотной кислоты удалось выделить только 3,5-динитрогваякол.

1-(3,4-диметоксифенил)пропанол-2 (III) при нитровании 1 *M* азотной кислоты дал 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанол-2 (т. пл. 99—100°). При воздействии на (III) 3 *M* азотной кислоты наряду с небольшим количеством 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанола-2 образуется 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанон-2. Таким образом, избыток азотной кислоты (3 *M*) окисляет спиртовую группу цепи (III) до кетогруппы.

Нитрование 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанола-2 (IV) 1 *M* азотной кислоты привело к образованию мононитропроизводного, вероятно 1-(5-нитро-4-окси-3-метоксифенил)пропанола-2, т. пл. 95—96°; 1-(3,4-диметоксифенил)пропанол-3 (V) при обработке 1 и 3 *M* азотной кислоты дал 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанол-3, т. пл. 92—93°.

При нитровании 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанола-3 (VI) 3 *M* азотной кислоты был получен порошкообразный, светло-коричневого цвета, по внешнему виду весьма похожий на лигнин, продукт, содержащий азот (5,32%).

Нитрование 1-(3,4-диметоксифенил)пропанона-2 (VII) 3 *M* азотной кислоты привело к образованию 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанона-2, т. пл. 125,5°. При воздействии на 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанон-2 (VIII) 3 *M* азотной кислоты из реакционной смеси был выделен динитрокетон, по-видимому 1-(5,6-динитро-4-окси-3-метоксифенил)пропанон-2, т. пл. 184°. На ряде опытов изучалось взаимодействие гидролизного и солянокислотного лигнинов с HNO_3 в тех же условиях (при 5° в среде CCl_4). Полученные нитролигнины содержали $\sim$ 4% неэфирного азота и лишь следы нитратного азота. Так же, как нитролигнины, полученные нитрованием в любых других условиях, после восстановления, последующей обработки нитритом не вступали в реакцию с азосоставляющими.

Полученные результаты показывают, что при действии азотной кислоты на модельные соединения лигнина с закрытой фенольной группой в пара-положении к цепи в ядро входит одна нитрогруппа в положение-6. Наряду с нитрованием ядра для некоторых модельных соединений имеет место конденсация их, отщепление боковой цепи или окисление спиртовой группы до кетогруппы. Такое поведение моделей лигнина зависит от положения спиртовой группы в боковой цепи модели. Если спиртовая группа цепи находится у первого углеродного атома, а цепь в пара-положении к свободному фенольному гидроксилу, то боковая цепь отщепляется с образованием динитрогваякола, а также имеет место наряду с нитрованием частичная конденсация (отсутствие избытка азотной кислоты).

Динитрогваякол был получен Густафсоном и Андерсеном [5] при нитровании еловой и сосновой древесины азотной кислотой в эфире в количестве 1,66 и 1,52%, считая на лигнин, и при нитровании моделей типа:

HO—⟨benzene ring⟩—A, OCH_3 (ortho to HO)

$A = CH_2OH$
$A = CH_2OAlk$
$A = CHO$
$A = COOH$

Нами показано, что динитрогваякол получается также при обработке гидролизного лигнина разбавленной азотной кислотой [6,7].

При закрытой фенольной группе (модель I) происходит образование димерных продуктов конденсации. Если спиртовая группа цепи находит-

ся у третьего углеродного атома, а цепь — в пара-положении к свободной фенольной группе, имеет место образование нитрованных продуктов конденсации, чего не наблюдается при закрытой фенольной группе. Если спиртовая группа находится у второго углеродного атома боковой цепи, а цепь в пара-положении к закрытой фенольной группе, то она окисляется до кетогруппы.

Сравнивая полученные результаты с данными по нитрованию лигнина [1], можно прийти к следующему заключению. Так как при обработке HNO_3 моделей лигнина с закрытыми фенольными группами в ядро вступает одна нитрогруппа, а в продуктах нитрования лигнина Вильштеттера содержание неэфирного азота соответствует $\sim$ 4%, то можно предполагать, что лигнин содержит 60—70% фенилпропановых структурных единиц, способных к нитрованию. Такой же вывод можно сделать относительно гидролизного лигнина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-(4-Окси-3-метоксифенил)-пропанол-3 получен восстановлением этилового эфира 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропионовой кислоты алюмогидридом лития. Этиловый эфир 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропионовой кислоты (20 *г*), растворенный в абсолютном эфире (200 *мл*), в течение часа прибавлялся по каплям к эфирному раствору алюмогидрида лития (4,5 *г* в 130 *мл* эфира), после чего размешивание продолжалось еще 1 час 30 мин. Для разложения избытка алюмогидрида лития к раствору постепенно добавлялся влажный эфир (100 *мл*). После подкисления спирт экстрагировался эфиром; т. пл. 65° (из бензола); выход 13,3 *г*. Найдено: С 65,89; Н 7,70%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,93; Н 7,69%.

1-(3,4-Диметоксифенил)пропанол-3 получен восстановлением этилового эфира 1-(3,4-диметоксифенил)пропионовой кислоты (20 *г*) алюмогидридом лития. Восстановление проводилось в тех же условиях, что и восстановление этилового эфира 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропионовой кислоты. Получено бесцветное масло с т. кип. 171° (1 *мм*); выход $\sim$13 *г*. Найдено: С 67,43; Н 8,13%. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено: С 67,35; Н 8,16%.

1-(4-Окси-3-метоксифенил)пропанон-2 получен по способу Кулька и Гибберта [8] конденсацией ванилина (25,5 *г*) с нитроэтаном и последующим восстановлением полученного 4-окси-3-метокси-(β-нитропропенил)-1-бензола. Выход $\sim$ 10 *г*; т. кип. 155° (4 *мм*). Найдено: С 66,26; Н 6,70%. Вычислено: $C_{10}H_{12}O_3$. С 66,6; Н 6,7%.

1-(4-Окси-3-метоксифенил)пропанол-2 получен восстановлением 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанона-2 (6,7 *г*) алюмогидридом лития (4,5 *г* в 130 *мл* эфира) в условиях, описанных выше. Выход 6,5 *г*; т. пл. 52°. Найдено: С 65,89; Н 7,71%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,93; Н 7,69%.

1-(3,4-Диметоксифенил)пропанон-2 был синтезирован в условиях получения 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанона-2 по способу Кулька и Гибберта [8] конденсацией вератрового альдегида (15,11 *г*) с нитроэтаном и последующим восстановлением 3,4-диметокси-(β-нитропропенил)-1-бензола. Выход 3,8 *г*; т. кип. 148°(1 *мм*). Найдено: С 67,85; Н 7,24%. $C_{11}H_{14}O_3$. Вычислено: С 68,05; Н 7,22%.

1-(4-Окси-3-метоксифенил)пропанол-1 был получен по способу Роберти, Иорк и Мак-Грегор. [9] при действии на ванилин (10 *г*) магнийэтилбромида. Выход $\sim$ 8,0 *г*; т. пл. 85—86° (из бензола). Найдено: С 65,89; Н 7,70%. $C_{10}H_{14}O_3$. Вычислено: С 65,93; Н 7,69%.

1-(3,4-Диметоксифенил)пропанол-1 синтезирован в условиях получения 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанола-1 [9] взаимодействием вератрового альдегида (11 *г*) с магнийэтилбромидом. Получено 10 *г*; т. кип. 146° (2 *мм*). Найдено: С 67,34; Н 8,20%. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено: С 67,35; Н 8,16%.

1-(3,4-Диметоксифенил)пропанол-2 был получен восстановлением

1-(3,4-диметоксифенил)пропанона-2(8 *г*) алюмогидридом лития (4,5 *г* в 130 *мл* эфира) в условиях, описанных выше. Выход 7,5 *г*; т. пл. 44°. Найдено: С 67,50; Н 8,20%. $C_{11}H_{16}O_3$. Вычислено: С 67,35; Н 8,16%.

Нитрование модельных соединений

Нитрование вышеуказанных моделей лигнина проводилось в следующих условиях: 2,0 *г* вещества смешивались со 100 *мл* CCl_4. К охлажденной до 5° смеси при размешивании в течение 30 мин. прибавлялась по каплям HNO_3 (уд. вес 1,52) в 50 мл CCl_4. Количество HNO_3 варьировало от 1 до 3 *М* на 1 *М* модельного соединения.

Нитрование 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанола-1. Опыт 1: HNO_3 1,37 *мл* (3 *М*). Реакционная смесь пропускалась через колонку с Al_2O_3. Сорбент промывался последовательно CCl_4, хлороформом, спиртом и водой, подкисленной HCl до кислой реакции на конго. Водный элюат экстрагировался эфиром. Из спиртового элюата и эфирного извлечения было выделено кристаллическое вещество (0,34 *г*) с т. пл. 122° (из спирта). Найдено: С 39,42; Н 2,83; N 13,06%. $C_7H_6O_6N_2$. Вычислено: С 39,25, Н 2,80; N 13,08%. Смешанная проба с синтезированным 3,5-динитрогваяколом плавилась при 121—122°.

Опыт 2: HNO_3 0,91 *мл* (2 *М*). Наряду с 3,5-динитрогваяколом (0,3 *г*) из хлороформного элюата было выделено кристаллическое вещество (0,15 *г*) с т. пл. 140—141° (из спирта). Молекулярный вес (криоскопически, в бензоле) 414, 416. Найдено: С 55,10; Н 5,52; N 6,55%. $C_{20}H_{24}O_9N_2$. Вычислено: С 55,04; Н 5,50; N 6,42%. Димерный продукт конденсации ближе не исследован.

Нитрование 1-(3,4-диметоксифенил)пропанола-1. HNO_3 1,27 *мл* (3 *М*). Реакционный раствор пропускался через колонку с Al_2O_3. Сорбент промывался CCl_4, затем эфиром и, наконец, этиловым спиртом. Из элюата CCl_4 растворитель отгонялся в вакууме до сухого остатка. Остаток растворялся в горячем бензоле (*а*), тотчас выпадало кристаллическое вещество (0,6 *г*). После перекристаллизации из бензола вещество имело т. пл. 206°; мол. вес (криоскопически, в бензоле) 462. Найдено: С 56,76; Н 6,01; N 6, 04%. $C_{22}H_{28}O_9N_2$. Вычислено С 56,90; Н 6,03; N 6,03%.

Полученное нитросоединение не ацетилировалось, что указывало на отсутствие спиртовой группы в цепи, не окислялось $KMnO_4$ (5%-ный раствор) в слабощелочной среде. При окислении его азотной кислотой (15%-ный раствор) был получен 4,5-динитровератрол (т. пл. 128°). Смешанная проба с синтезированным 4,5-динитровератролом плавилась при 128°.

Из бензольного маточника (*а*) при 2—3-дневном стоянии выпали кристаллы (0,15 *г*) с т. пл. 134° (из спирта). Найдено: С 56,70; Н 6,08; N 6,03%. $C_{22}H_{28}O_9N_2$. Вычислено: С 56,90; Н 6,03; N 6,03%.

При окислении нитросоединения азотной кислотой (15%-ный раствор) был получен 4,5-динитровератрол, т. пл. 128. Смешанная проба с синтезированным 4,5-динитровератролом плавилась при 128°. Из эфирного элюата было выделено вещество (0,7 *г*) с т. пл. 86° (из CCl_4). Найдено: С 54,88; Н 6,28; N 6,00%. $C_{11}H_{15}O_5N$. Вычислено С 54,78; Н 6,22; N 5,81%. При окислении его $KMnO_4$ (5%-ный раствор) в слабощелочной среде (при нагревании) получена 6-нитровератровая кислота с т. пл. 189—190° (из воды). Найдено: N 6,13%. $C_9H_9O_6N$. Вычислено: N 6,16%. Температура плавления смешанной пробы с синтезированной 6-нитровератровой кислотой 189—190°. Кроме того, из эфирного элюата было выделено динитросоединение (0,18 *г*) с т. пл. 95° (из спирта). Найдено: С 46,18; Н 4,90; N 9,72%. $C_{11}H_{14}O_7N_2$. Вычислено: С 46,15; Н 4,89; N 9,79%.

Нитрование 1-(3,4-диметоксифенил)пропанола-3. Опыт 1: HNO_3 1,27 *мл* (3 *М*). Реакционный раствор пропускался через колонку с Al_2O_3. Сорбент промывался последовательно CCl_4 и эфиром. Из эфирного элюата выделено аморфное светло-желтое вещество (1,0 *г*) с т. пл. 87—92°. После

повторного элюирования и экстракции эфиром нитропродукт имел т. пл. 92—93°. Найдено: С 54,75; Н 6,42; N 5,71%. $C_{11}H_{15}O_5N$. Вычислено: С 54,78; Н 6,22; N 5,81%.

При окислении полученного 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанола-3 5%-ным раствором $KMnO_4$ в слабощелочной среде (нагревание в течение 6 час.) была получена 6-нитровератровая кислота с т. пл. 189—190° (из воды). Найдено: N 6,16%. $C_9H_9O_6N$. Вычислено: N 6,16%. Смешанная проба с синтезированной 6-нитровератровой кислотой плавилась при 189—190°.

Опыт 2. HNO_3 0,42 *мл* (1*М*). Из эфирного элюата также был выделен 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанол-3, но в меньшем количестве (0,5 *г*).

Нитрование 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанола-3. Опыт 1: HNO_3 1,37 *мл* (3 *М*). Реакционная смесь состояла из двух слоев: нижний — светлый, четыреххлористого углерода и верхний — темно-коричневая, смолообразная жидкость. Последняя отделялась в делительной воронке и очищалась многократной экстракцией эфиром, а затем хлороформом. Было получено светло-коричневое аморфное вещество, по внешнему виду напоминающее лигнин. Найдено: С 48,46; Н 4,61; N 5,32%. Полученный нитропродукт растворялся в воде, спирте, ацетоне.

Опыт 2: HNO_3 0,91 *мл* (2 *М*). При нитровании также получено аморфное светло-коричневое лигниноподобное вещество. Найдено: С 51,87; Н 5,06; N 4,23%.

Нитрование 1-(3,4-диметоксифенил)пропанола-2. Опыт 1: HNO_3 0,42 *мл* (1 *М*). Реакционная смесь пропускалась через колонку с Al_2O_3. Сорбент промывался последовательно CCl_4, эфиром, спиртом. Из эфирного элюата было выделено вещество с т. пл. 99—100° (из CCl_4). Найдено: С 54,88; Н 6,20; N 5,86%. $C_{11}H_{15}O_5N$. Вычислено: С 54,78; Н 6,22; N 5,81%.

При окислении 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанола-2 $KMnO_4$ (5%-ный раствор) в слабощелочной среде была получена 6-нитровератровая кислота с т. пл. 189—190°. Смешанная проба с синтезированной 6-нитровератровой кислотой плавилась при 189—190°.

Опыт 2: HNO_3 1,27 *мл* (3 *М*). Реакционный раствор пропускался через колонку с Al_2O_3. Сорбент промывался CCl_4, эфиром, спиртом. Элюат CCl_4 концентрировался под вакуумом до объема 14—20 *мл*. Из раствора выпало кристаллическое вещество (1,21 *г*), 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанон-2, которое после перекристаллизации из CCl_4 плавилось при 125,5°. Найдено: С 55,02; Н 5,40; N 6,00%. $C_{11}H_{13}O_5N$. Вычислено: С 55,24; Н 5,44; N 5,86%. Получен семикарбазон с т. пл. 205—206°. Найдено: N 18,89%. $C_{12}H_{16}O_5N$. Вычислено: N 18,89%.

При окислении 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанона-2 5%-ным раствором $KMnO_4$ в слабощелочной среде была получена 6-нитровератровая кислота с т. пл. 189—190° (из воды). Из эфирного элюата было выделено вещество с т. пл. 99—100° (из CCl_4) и идентифицировано, как 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанол-2 (при окислении получена 6-нитровератровая кислота).

Нитрование 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанола-2. HNO_3 0,46 *мл* (1 *М*). Реакционная смесь пропускалась через колонку с Al_2O_3. Сорбент промывался эфиром, этиловым спиртом. Из спиртового элюата было выделено кристаллическое вещество (0,5 *г*), окрашенное в ярко-оранжевый цвет с т. пл. 95—96° (из воды). Найдено: С 52,69; Н 5,90; N 6,00%. $C_{10}H_{13}O_5N$. Вычислено: С 52,86; Н 5,72; N 6,16%.

Нитрование 1-(3,4-диметоксифенил)пропанона-2. HNO_3 128 *мл* (3 *М*). Реакционная смесь пропускалась через колонку с Al_2O_3. Сорбент промывался CCl_4, эфиром, этиловым спиртом. Из CCl_4 и эфирного элюатов было выделено нитросоединение (~1,0 *г*), которое было перекристаллизовано из CCl_4; т. пл. 125,5°. Найдено: С 55,01; Н 5,44; N 5,86%. $C_{11}H_{13}O_5N$. Вычислено: С 55,24; Н 5,44; N 5,86%. Получен семикарбазон с т. пл. 206°.

При окислении 1-(6-нитро-3,4-диметоксифенил)пропанона-2 5%-ным раствором $KMnO_4$ в слабощелочной среде была получена 6-нитровератровая кислота.

Нитрование 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропанона-2. HNO_3 1,38 *мл* (3 *M*). По окончании реакции отработанный CCl_4 пропускали через колонку с Al_2O_3. В реакционной колбе и на стенках ее оставалась твердая смолка, которая была растворена в этиловом спирте, и спиртовой раствор пропускался через колонку с Al_2O_3. Из спиртового элюата было выделено вещество, которое содержало азот и давало положительную реакцию на кетон (реактив Регаля); т. пл. 184°. Найдено: C 44,50; H 3,68; N 10,40%. $C_{10}H_{10}O_7N_2$. Вычислено: C 44,44; H 3,70; N 10,37%.

Нитрование лигнина

Для исследования был взят технический сернокислотный лигнин Архангельского гидролизного завода. Средняя проба гидролизного лигнина содержала: золы, 1,38%; редуцирующих веществ, по Бертрану, 1,53%; кислоты в пересчете на H_2SO_4 1,46%; смолистых веществ 7,8%; лигнина, по Кенигу, 85,12%. Измельченный лигнин экстрагировался сначала горячей водой, а затем дихлорэтаном при двукратном четырехчасовом кипячении с обратным холодильником и сушился на воздухе. Состав средней пробы очищенного лигнина: C 61,77%; H 5,39%; OCH_3 9,71%; COOH 1,49%. Солянокислотный лигнин был выделен из еловых опилок; его состав: C 62,00%; H 5,39%; OCH_3 15,02%; COOH 0,40%.

Нитрование гидролизного и солянокислотного лигнинов проводилось в следующих условиях: в трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и капельной воронкой вносилось 2,0 *г* лигнина и 100 *мл* CCl_4. К охлажденной до 5° смеси в течение 30 мин. при размешивании прибавлялась по каплям 1,5 *мл* HNO_3 (уд. вес 1,50) в 50 *мл* CCl_4. Сразу же по окончании прибавления азотной кислоты реакционная смесь фильтровалась. Осадок переносился в 1 *л* ледяной воды, размешивался, вновь отфильтровывался и промывался до нейтральной реакции промывных вод на конго. Полученные нитролигнины сушились сначала на воздухе, а затем над P_2O_5 до постоянного веса. Результаты опытов сведены в таблицу.

Таблица

Номер опыта	Лигнин	Выход в % от исходного	Содержание азота в %		
			общего	нитратного	разница
1	Солянокислотный	107,0	4,27	0,66	3,61
2	»	107,0	4,17	0,56	3,61
3	Гидролизный	100,1	3,75	0,55	3,20
4	»	100,0	4,01	0,48	3,53

ВЫВОДЫ

1. Изучено поведение 8 моделей лигнина-производных 1-(3,4-диметоксифенил)пропана и 1-(4-окси-3-метоксифенил)пропана с различным положением гидроксильной группы в цепи при действии концентрированной HNO_3 в среде CCl_4.

2. При нитровании моделей с закрытой фенольной группой (вератрилпропанолов) в ядро входит одна нитрогруппа в положение 6. Вместе с тем HNO_3 способствует конденсационным превращениям спирта, в котором OH находится в положении 1 боковой цепи, и окисляет спиртовую группу вератрилпропанола-2 до кетогруппы.

3. Модели с открытой фенольной группой в пара-положении к боковой цепи — производные гваяцилпропана — при действии HNO_3 в аналогичных условиях ведут себя иначе: гваяцилпропанол-1 при действии избытка HNO_3 (3 *М*) отщепляет боковую цепь с образованием 3,5-динитрогваякола; при действии меньшего количества HNO_3 наряду с 3,5-динитрогваяколом образуется димерный продукт конденсации. Гваяцилпропанол с гидроксильной группой в положении-3 образует при нитровании светло-коричневое порошкообразное вещество, содержащее азот.

4. Поведение моделей при нитровании указывает на многообразие процессов, имеющих место при обработке лигнина HNO_3, так как все изученные типы моделей могут присутствовать в качестве структурных единиц лигнина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
31.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Иванов, А. А. Чуксанова и Л. Л. Сергеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 503.
2. K. Kürschner, Cellulosechemie 12, 281 (1931).
3. Th. Lieser, W. Shaack, Ber. 83, 72 (1950).
4. H. Friese, H. Fürst, Ber. 70, 1463 (1937).
5. C. Gustafsson, L. Andersen, Paperi ja Puu. № 1, 1 (1955).
6. А. А. Чуксанова, Л. Л. Сергеева и Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 250.
7. Л. Л. Сергеева, А. А. Чуксанова и Н. Н. Шорыгина, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 653.
8. M. Kulka, H. Hibbert, J. Amer. Chem. Soc. 65, 1180 (1943).
9. Ph. C. Roberti, R. F. Jork, W. S. MacGregor, J. Amer. Chem Soc. 72, 5760 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

М. И. БАТУЕВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, А. Д. МАТВЕЕВА и Г. Я. ВЗЕНКОВА

ОПТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКИЛГЕРМАНХЛОРИДОВ В СВЯЗИ С НЕКОТОРЫМИ ОСОБЕННОСТЯМИ ИХ ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ *

В химическом поведении германоорганических соединений не только сохраняются, но и усиливаются многие из тех существенных отличий, которыми характеризуются кремнеорганические соединения в их сравнении с углеродными. Так, в реакциях хлорирования этилтрихлоргермана ориентирующий β-эффект группы $GeCl_3$ значительно больше, чем группы $SiCl_3$ в этилтрихлорсилане: отношение количеств α- и β-изомеров, получающихся при хлорировании $Cl_3GeCH_2CH_3$ хлористым сульфурилом в присутствии перекиси бензоила, составляет 1 : 9, тогда как при хлорировании $Cl_3SiCH_2CH_3$ оно равно 1 : 2,5 [4,5]. Метилтрихлоргерман (Cl_3GeCH_3) в отличие от этилтрихлоргермана ($Cl_3GeCH_2CH_3$) хлористым сульфурилом не хлорируется, как не хлорируется в сравнимых условиях и Cl_3SiCH_3 в отличие от $Cl_3SiCH_2CH_3$ [4,1].

Как установлено двумя из нас [6], получение хлорметилгерманхлоридов возможно путем фотохимического хлорирования германоорганических соединений при использовании принципа удаления продуктов реакции из зоны хлорирования. Но реакции хлорирования до ди- и трихлоридов у таких соединений германия, как CH_3GeCl_3, $(CH_3)_2GeCl_2$ и т. п., оказываются более быстрыми, чем у соответствующих соединений кремния. В связи с этим выход монохлоридов при хлорировании указанных соединений германия ниже, чем у аналогичных соединений кремния.

При дегидрохлорировании $Cl_3Ge — CH_2CH_2 — Cl$ при помощи хинолина [4], наряду с основным продуктом реакции $Cl_3GeCH = CH_2$, образуется также и $GeCl_4$. Как известно, при дегидрохлорировании $Cl_3Si — —CH_2CH_2— Cl$ в этих условиях $SiCl_4$ образуется или в очень незначительных количествах [7], или же его вовсе не наблюдается [8]. Факт образования в указанных условиях $GeCl_4$ из $Cl_3Ge — CH_2CH_2 — Cl$ можно предположительно объяснить более легким β-распадом β-хлорэтилтрихлоргермана сравнительно с β-хлорэтилтрихлорсиланом.

Особенности реакционной способности германоорганических соединений обусловлены, в первую очередь, спецификой физико-химических свойств атома германия. Внешняя электронная оболочка последнего состоит, как и у атомов углерода, кремния, из двух *s*-электронов и двух *p*-электронов. Однако уже атом кремния по своим химическим и физическим свойствам существенно отличается от углеродного атома. У атома германия это отличие усилено; он по ряду существенных физико-химических свойств занимает в четвертой группе элементов промежуточное положение между C, Si, с одной стороны, и металлами Sn, Pb и др. — с другой (табл. 1).

В [1—3, 12] нами были оптически выявлены некоторые факторы, обуславливающие особенности указанных выше реакций ряда кремнеоргани-

* Настоящая статья по содержанию связана с предыдущими [1—3].

Таблица 1

Некоторые физические свойства германия и его соединений [9—11]

М — элемент	Число электронов в электронной оболочке	Атомный радиус в Å	Электроотрицательность (по Горди)	Температура распада MH_4 в °С	Энергия связи в *ккал/моль*				Рефракция связи в $см^3$		
					М—Н	М—Cl в MCl_4	М—С	М—М в $H_3M—MH_3$	М—С	М—Cl	М—О
C	6	0,77	2,55	800	98,8	70	81,6	83	1,296	6,51	1,41
Si	14	1,17	1,8	450	75,1	87	69,1	~51	2,52	7,11	1,80
Ge	32	1,22	1,7	285	—	81	—	~34	2,94	7,90	2,30
Sn	50	1,40	1,7	150	—	76	45,0	—	4,16	8,91	3,84
Pb	82	1,46	1,5	0	~42	71	—	~14	5,26	—	—

ческих соединений сравнительно с углеродными. Представляет интерес выяснить, ослаблено или усилено действие этих факторов в отношении соответствующих германоорганических соединений в связи с охарактеризованными выше физико-химическими свойствами германия. Ниже приведены спектры комбинационного рассеяния света одиннадцати соединений германия, снятые на отечественном трехпризменном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей ртутной линии 4358 Å. Соединения перед снятием спектра дважды перегонялись на колонке в 35 теоретических тарелок. Вторая перегонка производилась непосредственно в сосуд для снятия спектра, при этом принимались меры против попадания влаги.

Спектры комбинационного рассеяния света некоторых соединений германия

$(CH_3)_3GeCl \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 168 (7), 197 (6), 361 (4*), 375 (3*), 576 (10), 622 (5) 1247 (3ш, дв), 1413 (3ш), 2914 (10), 2942 (0), 2989 (6ш).

$(CH_3)_2GeCl_2 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 96 (2), 146 (6), 166 (5), 190 (7), 388 (9ш, полоска), 598 (10), 643 (5), 125 (4), 1410 (3), 2922 (10), 2955 (0), 3001 (6ш).

$(CH_3)_2GeBr_2 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 100 (7), 148 (3*), —179 (4*ш, полоска), 272 (9**), 297 (3** ш), 592 (6), 635 (4), 1246 (3), 1408 (2), 2915 (10), 2953 (1), 2998 (5ш).

$CH_3GeCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 87 (3), 143 (9), 180 (8 ш), 398 (10), 429 (5ш), 612 (1), 630 (8), 1240 (3), 1262 (2), 1403 (3), 2928 (10), 2861 (1), 3014 (5ш).

$CH_3GeBr_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 94 (9), 125 (8р), 163 (7ш), 263 (10), 314 (6ш), 617 (7), 1222 (1), 1246 (3) 1401 (2), 2921 (10), 2955 (1), 3004 (6ш).

$(CH_2Cl)GeCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 93 (3), 145 (6), 171 (6), 231 (5), 402 (10), 438 (5ш), 605 (5), 759 (4), 1180 (4р), 1384 (4р), 2947 (7), 3007 (5).

$CH_3(CH_2Cl)GeCl_2 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 96 (3), 147 (6), 167 (5*), 182 (6*), 226 (4), 396 (10*), 419 (2*), 578 (1**), 593 (7**), 632 (4), 746 (4*ш), 766 (2*), 789 (2), 1177 (3), 1248 (3), 1390 (4*), 1409 (1*), 2927 (10), 2955 (6), 3007 (6ш).

$(CH_3CH_2)_4Ge \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 88 (2), 144 (5), 164 (4), 223 (1), 251 (2), 287 (5ш), 320 (2*), 331 (2*), 532 (10ш), 573 (8ш), 973 (4), 1021 (3ш, дв), 1223 (9), 1381 (2), 1428 (5), 1463 (7), 2879 (7*), 2907 (10*), 2935 (3*), 2949 (5*), 2963 (2*).

$CH_3CH_2GeCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 114 (2*), 137 (6*), 156 (6*), 176 (9*), 230 (1), 298 (9), 398 (10), 425 (5ш, полоска), 598 (8), 970 (3*), 983 (3*), 1028 (3), 1191 (1*), 1210 (1*), 1229 (7), 1383 (1*), 1400 (3*ш), 1423 (1**), 1432 (1**), 1457 (5), 2749 (2), 2807 (2), 2879 (8), 2926 (10*), 2938 (8*), 2956 (2р**), 2967 (6р**), 2980 (4р**), 2986 (0).

$ClCH_2CH_2GeCl_3 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 99 (2), 126 (2), 138 (5р*), 148 (5р*), 161 (7*), 176 (5*), 196 (2), 207 (1), 245 (6), 379 (9), 406 (10*) - 427 (6*) - 444 (6*) полоска, 585 (5), 656 (4ш, дв), 736 (7ш, дв), 795 (3), 733 (2), 1001 (1), 1027 (3 дв), 1093 (0), 1109 (3), 1175 (7), 1261 (5), 1301 (6 дв), 1394 (4*), 1412 (2*), 1449 (5), 2828 (0), 2867 (2р*), 2880 (3р*), 2917 (7**), 2931 (7**), 2957 (9*), 2970 (9*), 2982 (0**), 2997 (3**), 3015 (3**).

$GeCl_4 \cdot \Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 72 (2), 81 (1), 132 (8), 172 (8), 396 (10), 455 (6ш), 570 (1), 627 (0).

Обозначения при интенсивностях: ш — широкая линия, р — резкая линия, дв — двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на фоне, общем с соседними линиями, обозначенными тем же количеством звездочек. В $GeCl_4$ составные частоты 570 (172 + 396) и 627 (172 + 455).

Физические свойства исследованных соединений германия приведены в табл. 2.

В табл. 3—6 приведены данные о частотах колебаний связей С—Н метиленовых и метильных групп тетраэтилгермана, этил-, метил-, хлорэтил-,

хлорметилгерманхлоридов сравнительно с частотами колебаний этих связей в соответствующих кремнеорганических соединениях; для сравнения приведены данные о частотах колебаний связей С—Н метиленовых и метильных групп нормальных парафинов.

Таблица 2

Физические свойства некоторых соединений германия

Соединение	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}
$(CH_3)_3GeCl$	98 (736)	1,4337	1,2493
$(CH_3)_2GeCl_2$	123 (760)	1,4600	1,5005
$(CH_3)_2GeBr_2$	153 (746)	1,5268	2,1163
CH_3GeCl_3	110 (755)	1,4676	1,7029
CH_3GeBr_3	168 (750)	1,5770	2,6337
$(CH_2Cl)GeCl_3$	149 (759)	1,5003	1,8415
$CH_3(CH_2Cl)GeCl_2$	155 (750)	1,4930	1,6694
$(CH_3CH_2)_4Ge$	162 (753)	1,4425	0,9982
$CH_3CH_2GeCl_3$	139,5 (745,5)	1,4740	1,5988
$ClCH_2CH_2GeCl_3$	185,5 (743,5)	1,5085	1,7577
$GeCl_4$	83 (755,5)	1,4627	1,8622

Таблица 3

Частоты колебаний связей С—Н тетраэтилсилана, тетраэтилгермана и этилсилан-этилгерманхлоридов в *см*⁻¹*

Соединение	$>CH_2$					$—CH_3$					
н. Парафины (для сравнения)	2853	2908	—		—	2879		2938	—	2967	—
$(CH_3CH_2)_4Si$	—	2908	—	2955	—	2879	—	2940	—	2968	—
$(CH_3CH_2)_4Ge$	—	2907	—	2949	—	2879	—	2935	—	2963	—
$CH_3CH_2SiCl_3$	—	—	2931	—	2978	—	2895	—	2946	—	2996
$CH_3CH_2GeCl_3$	—	—	2926	—	2980	2879	—	2938	—	2967	—

Таблица 4

Частоты колебаний связей С—Н метиленовых групп β-хлорэтилтрихлорсилана и β-хлорэтилтрихлоргермана

Соединение	Частота в *см*⁻¹							
Нормальные парафины CH_2	2853	2908	—	—	—	—	—	—
$Cl_3Si—CH_2CH_2—Cl$								
CH_2, 1-я группа	—	2910	—	—	—	2967	—	—
CH_2, 2-я группа	—	—	—	2940	—	—	3006	—
$Cl_3Ge—CH_2CH_2—Cl$								
Поворотный изомер I								
CH_2, 1-я группа	—	—	2917	—	2957	—	—	—
CH_2, 2-я группа	—	—	—	—	2957	—	2997	—
Поворотный изомер II								
CH_2, 1-я группа	—	—	—	2931	—	2970	—	—
CH_2, 2-я группа	—	—	—	—	—	2970	—	3015

* В табл. 3—4 у каждого соединения первая частота — частота симметричного колебания групп CH_2 или CH_3, вторая — антисимметричного; у метильной группы некоторых соединений вторая частота расщеплена на две, например у н. парафинов — на частоты 2938 и 2967 *см*⁻¹ [3].

Влияние центрального атома Ge в тетраэтилгермане (табл. 3), как и в тетраэтилсилане, не распространяется на более удаленные метильные группы, частоты колебаний связей C—H в них у обоих соединений остаются, в общем, на том же уровне, что и у нормальных парафинов. Но характеристические связи C—H непосредственно прилегающих к центральному атому метиленовых групп сильно электронизированы (т. е. обладают повышенной эффективной электронной плотностью): частоты их колебаний сравнительно с частотами колебаний связей C—H метиленовых групп нормальных парафинов сильно повышены, как и энергии связей; межатомные же расстояния сокращены (см. об этом подробнее в [1—3, 13, 14]). При этом уровень частот колебаний связей C—H метиленовых групп в $(CH_3CH_2)_4M$ при M = Ge лишь весьма незначительно понижен сравнительно с тем, который имеет место при M = Si. При замене трех этильных групп на атомы хлора влияние последних сказывается в дальнейшем сильном повышении частот колебаний связей C—H метиленовых групп в CH_3CH_2-MCl_3 как при M = Si, так и при M = Ge (см. табл. 3), однако при M = Si некоторым повышением частот колебаний затронуты и связи C—H метильных групп, тогда как при M = Ge влияние атомов хлора на метильные группы не распространяется. При замене в метильной группе CH_3-CH_2MCl_3 одного атома водорода на атом хлора электронизация связей C—H метиленовых групп гораздо более резко возрастает при M=Ge, чем при M=Si, причем как в первом, так и во втором поворотном изомере Cl_3Ge — CH_2CH_2 — Cl (см. табл. 4; о поворотной изомерии этого соединения см. ниже).

В $(CH_3)_{4-n}MCl_n$ в отличие от $(C_2H_5)_{4-n}MCl_n$ влияние атомов хлора на повышение частот колебаний, непосредственно прилегающих к центральному атому связей C—H, гораздо более значительно при M=Ge, чем при M=Si. Действительно, в метилгерманхлоридах сравнительно с метилсиланхлоридами частоты симметричных колебаний связей C—H повышаются на 14—15 $см^{-1}$, а антисимметричных — на 20—26 $см^{-1}$, тогда как у этилгерманхлоридов сравнительно с этилсиланхлоридами частоты связей C—H, прилегающих к центральному атому метиленовых групп, остаются практически на одинаковом уровне (ср. табл. 3 и 5). Но в Cl_3M — CH_2CH_2 — —Cl при M = Ge сравнительно с M = Si повышение частот симметричных и антисимметричных колебаний связей C-H метиленовых групп не менее значительно, чем в хлорметилгерманхлоридах, сравнительно с хлорметилсиланхлоридами (ср. табл. 4 и 6).

На степень изменения электронизации связей C—H, как это отмечено выше, существенное влияние оказывает соотношение электроотрицательностей центрального атома и связанных с ним других атомов. Так, заместитель с меньшей электроотрицательностью (бром — 2,75), чем у хлора (2,97), приводит к меньшему повышению частот колебаний связей C—H, как это видно из табл. 7.

Таблица 5

Частоты колебаний связей C—H метилсилан- и метилгерманхлоридов в $см^{-1}$

Соединение	—CH_3											
н. Парафины (для сравнения)	2879	—	—	—	—	—	2938	2967	—	—	—	—
$(CH_3)_3SiCl$	—	2900	—	—	—	—	—	2969	—	—	—	—
$(CH_3)_3GeCl$	—	—	—	2914	—	—	—	—	—	2989	—	—
$(CH_3)_2SiCl_2$	—	—	2907	—	—	—	—	—	2977	—	—	—
$(CH_3)_2GeCl_2$	—	—	—	—	2922	—	—	—	—	—	3001	—
CH_3SiCl_3	—	—	—	2914	—	—	—	—	—	2988	—	—
CH_3GeCl_3	—	—	—	—	—	2928	—	—	—	—	—	3014

Таблица 6

Частоты колебаний связей С—Н хлорметилсилан- и хлорметилгерманхлоридов в $см^{-1}$

Соединение	$>CH_2$						$—CH_3$						
н. Парафины (для сравнения)	2853	2908	—	—			2879	—	—	2938	2967	—	—
$(CH_2Cl)SiCl_3$	—	—	2935	—	2987	—	—	—	—	—	—	—	—
$(CH_2Cl)GeCl_3$	—	—	—	2947	—	3007	—	—	—	—	—	—	—
$(CH_2Cl)CH_3SiCl_2$	—	—	2937	—	2984*	—	—	2910	—	—	—	2984*	—
$(CH_2Cl)CH_3GeCl_2$	—	—	—	2955	—	3007*	—	—	2927	—	—	—	3007*

* Слившиеся частоты; частота колебаний С—Н метильной группы несколько ниже, метиленовой — несколько выше указанного среднего положения

Среди факторов, обусловливающих повышение электронной плотности связей С—Н в рассматриваемых соединениях Ge, следует указать на: 1) соотношение электроотрицательностей атомов и групп атомов, входящих в молекулу; 2) степень поляризации центрального атома под влиянием заместителей — атомов хлора; 3) усиление взаимодействий между связями С—Н при накапливании их у одного углеродного атома, т. е. с переходом от $—\overset{|}{\underset{|}{C}}—H$ к $>CH_2, —CH_3, CH_4$. Накладываясь друг на друга, эти и другие обстоятельства обусловливают тот или иной уровень электронизации связей С—Н (т. е. их эффективную электронную плотность, см. об этом подробнее в [14]).

Усиление взаимодействия между связями С—Н по мере накопления их у одного и того же углеродного атома выражается в увеличении интервала между частотами их симметричных и антисимметричных колебаний в результате более быстрого роста последних и более медленного повышения, а иногда даже и понижения частот симметричных колебаний [2,3,12]. Так, взаимодействие связей С—Н метиленовой группы, прилегающей к центральному атому германия в $CH_3CH_2GeCl_3$, менее значительно, чем связей С—Н метильной группы, также непосредственно примыкающей к центральному атому германия:

$$CH_3CH_2GeCl_3 \ 2980 \ (\text{антисимм.}) - 2926 \ (\text{симмет.}) = 54 \ см^{-1} \ (\text{группа } CH_2)$$

$$CH_3GeCl_3 \ 3014 \ (\text{антисимм.}) - 2928 \ (\text{симмет.}) = 86 \ см^{-1} \ (\text{группа } CH_3)$$

Само по себе влияние центрального атома германия в молекуле $GeAlk_4$ на повышение частот колебаний прилегающих к нему связей метиленовых или метильных групп почти такое же, как и атома кремния в соответствующих соединениях *.

* В соединениях германия это его влияние приводит к усилению взаимодействия прилегающих к нему связей С—Н, проявляющемуся в увеличении интервала между частотами симметричных и антисимметричных колебаний связей С—Н метиленовых и метильных групп. Увеличение этого интервала происходит при росте частоты антисимметричного колебания и при меньшем повышении или даже снижении частоты симметричного колебания. Этим последним иногда маскируется влияние атома германия на повышение частот колебаний, прилегающих к нему связей С—Н; это влияние у него все же более сильное, чем у кремния.

Интервал частот симметричных (с) и антисимметричных (а) колебаний связей С—Н в метиленовых группах $(CH_3CH_2)_4M$ и в метильных группах $(CH_3)_4M$ ($M = C$, Si, Ge):

	с	а	а—с		с	а	а—с
$(CH_3CH_2)_4C$	2922	2964	42	$(CH_3)_4C$	2910	2954	44
$(CH_3CH_2)_4Si$	2931	2978	47	$(CH_3)_4Si$	2999	2958	59
$(CH_3CH_2)Ge$	2926	2980	54	$(CH_3)_4Ge$	2906	2972	66

Таблица 7

Частоты колебаний связей С—Н метилгерманхлоридов и метилгерманбромидов в $см^{-1}$

Соединения	—CH_3								
$(CH_3)_2GeCl_2$	—	2922	—	—	2955	—	—	3001	—
$(CH_3)_2GeBr_2$	2915	—	—	2953	—	—	2998	—	—
CH_3GeCl_3	—	—	2928	—	—	2961	—	—	3014
CH_3GeBr_3	—	2921	—	—	2955	—	—	3004	—

Но замена алкильных групп на сильно электроотрицательные атомы хлора по мере увеличения числа последних приводит к сильной поляризации атома германия, оголяя со стороны алкилов его значительный положительный заряд. Этим последним обстоятельством увеличивается электроотрицательность германия в отношении прилегающих к нему связей С—Н в гораздо большей степени, чем у соответствующих соединений кремния. Все это проявляется в повышении частот колебаний и усилении взаимодействия прилегающих к центральному атому связей С—Н метиленовых групп в $CH_3CH_2MCl_3$ при M = Ge сравнительно с M = Si, но в значительно большей степени в $(CH_3)_{4-n}MCl_n$ при M = Ge сравнительно с M = Si (табл. 8). Замещение атомов водорода на атомы хлора в метильных группах приводит к дальнейшей электронизации оставшихся в этих группах связей С—Н одинаково весьма значительной как в хлорэтилгерманхлоридах, так и в хлорметилгерманхлоридах (см. табл. 4 и 6).

Таблица 8

Интервалы частот симметричных и антисимметричных колебаний связей С—Н в этил-метилсиланхлоридах и в этил-, метилгерманхлоридах

Соединение	Симметричные колебания	Антисимметричные колебания	Интервал частот (3—2)	Соединение	Симметричные колебания	Антисимметричные колебания	Интервал частот (7—6)	Группа
$CH_3CH_2SiCl_3$	2931	2978	47	$CH_3CH_2GeCl_3$	2926	2980	54	CH_2
$(CH_3)_3SiCl$	2969	2900	69	$(CH_3)_3GeCl$	2989	2914	75	CH_3
$(CH_3)_2SiCl_2$	2977	2907	70	$(CH_3)_2GeCl_2$	3001	2922	79	CH_3
CH_3SiCl_3	2988	2914	74	CH_3GeCl_3	3014	2928	86	CH_3

Одно из возможных объяснений особенностей хлорирования исследованных соединений в свете полученных оптических данных следующее. Электрофильные атомы хлора в молекуле хлористого сульфурила при хлорировании $CH_3CH_2GeCl_3$, казалось, должны были бы направиться к наиболее электронизированным связям С—Н, прилегающим к центральному атому германия метиленовых групп. Однако значительно бо́льшая электронная оболочка германия по сравнению с кремнием и сосредоточившийся в области атомов хлора отрицательный полюс молекулы $CH_3CH_2GeCl_3$ мешают другому концу молекулы хлористого сульфурила (более отрицательному) подойти на близкое расстояние к области метиленовых связей С—Н; молекула хлористого сульфурила отодвигается от этой области к метильной группе, и хлорирование в гораздо большей степени, чем в $CH_3CH_2SiCl_3$, происходит в β-положении. Так как в метилтрихлоргермане имеется только одна единственная метильная группа, непосредственно примыкающая к центральному атому германия, то, естественно, что отклонение от нее молекулы хлористого сульфурила под влиянием указанных выше обстоятельств приводит к подавлению хлорирования метилтрихлор-

германа. Конечно, кроме отмеченных факторов следует учесть также и другие, определяющие течение реакций (ионный или радикальный механизм, характер промежуточного комплекса и т. п.).

Что касается реакции дегидрохлорирования хинолином, сопровождающейся β-распадом $Cl_3GeCH_2CH_2Cl$ [4], то при этом необходимо помимо факторов, отмеченных ранее [2] для $X_3SiCH_2CH_2Cl (X = CH_3, Cl)$, учесть следующее.

В спектре комбинационного рассеяния света β-хлорэтилтрихлоргермана наблюдается значительно большее число линий сравнительно с теоретически ожидаемыми: это превышение без учета возможного вырождения и при принятии обозначенных в спектре двойных линий за две равно 15 линиям. В частности, наблюдается удвоение числа частот колебаний связей C—H метиленовых групп (см. табл. 4). Это обстоятельство указывает на возможное существование β-хлорэтилтрихлоргермана в виде двух поворотных изомеров *:

$$\begin{array}{ccc} Cl_3Ge - CH_2 & \quad & Cl_3Ge - CH_2 \\ \vdots \qquad | & & | \qquad \\ Cl - CH_2 & & CH_2 - Cl \\ \text{цис} & & \text{транс} \end{array}$$

Внутримолекулярное взаимодействие Ge...Cl в цис-изомере может способствовать реакции β-распада этого соединения:

$$\begin{array}{c} Cl_3Ge - CH_2 \\ \vdots \qquad | \\ Cl - CH_2 \end{array} \rightarrow CH_2 = CH_2 + GeCl_4$$

Этой реакции могут способствовать также отмечавшиеся выше слабость связи Ge — C, большое сродство атома германия к галоидам, сильная поляризация атома германия под влиянием трех атомов хлора в группе $GeCl_3$, усиливающая внутримолекулярное взаимодействие Ge...Cl.

ВЫВОДЫ

1. Выяснена специфика влияния атома германия (сравнительно с атомами кремния и углерода) на частоты колебаний связей C—H, соединенных с атомом германия алкильных групп.

2. Значительное увеличение (сравнительно с теоретически ожидаемым) числа линий в спектре $Cl_3GeCH_2CH_2Cl$ указывает на возможное наличие у этого соединения поворотных цис- и транс-изомеров.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
15.II.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Снегова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 996.
2. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, Ж. общ. химии 26, 2336 (1956); М. И. Батуев, В. А. Пономаренко, А. Д. Матвеева и А. Д. Снегова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 515.
3. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1070.

* Аналогичного увеличения числа линий против теоретически ожидаемого не наблюдалось нами в β-хлорэтилтрихлорсилане, но оно весьма значительно в кремнеорганическом γ-галогениде $Cl_3Si - CH_2CH_2CH_2 - Cl$ [2]. Это указывает на то, что, по-видимому, в отличие от первого соединения последнее также существует в виде двух поворотных изомеров.

4. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и И. Е. Долгий, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 1146.
5. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Л. Л. Мхитарян и А. Д. Снегова, Докл. АН СССР 100, 1107 (1955).
6. В. А. Пономаренко и Г. Я. Взенкова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, № 8, 994; В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, Докл. АН СССР, 94, 485 (1954); В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, № 2, 199.
7. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Ю. П. Егоров, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, № 3, 310.
8. C. L. Agre, W. Hilling, J. Amer. Chem. Soc. 74, 3895 (1952).
9. Т. Коттрелл, Прочность химической связи, ИЛ, М., 1956.
10. N. V. Sidgwick, The chemical elements and their compounds, V. 1, Oxford, 1950.
11. W. Cresswell, J. Leicester, A. Vogel, Chem. and Industry, 1953, 19; A. Vogel, W. Cresswell, G. Jeffery, J. Leicester, J. Chem. Soc. 1952, 514.
12. М. И. Батуев, А. Д. Петров, В. А. Пономаренко и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1243.
13. М. И. Батуев. Ж. общ. химии 26, 1888 (1956); 27, 876 (1957).
14. М. И. Батуев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1956, 1329.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

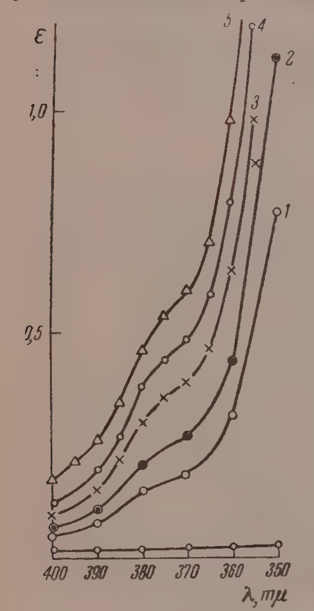
КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

И. В. ВЕРЕЩИНСКИЙ

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛА *

Начиная с работы Шепфли и Феллоус [1] была установлена значительная устойчивость бензольного ядра по отношению к действию ионизирующего излучения. Однако несмотря на весьма низкие значения величин радиационно-химических выходов, образования газообразных продуктов радиолиза водорода и ацетилена, величина радиационно-химического выхода продукта полимеризации, выражаемая числом молекул бензола, входящих в состав полимера, относительно велика. Это обстоятельство, равно как механизм образования продукта полимеризации и его природа, до настоящего времени не получили однозначного объяснения [2]. В работе Гордона с сотрудниками [3], посвященной идентификации продуктов радиолиза жидкого бензола, был определен дифенил (G=0,09). Методом парофазной хроматографии были найдены фенилциклогексен, фенилциклогексадиен, дициклогексил, терфенил. Из приведенных хроматограмм следует, что суммарный выход упомянутых продуктов не превышает выход дифенила. Тем самым остается неясной природа значительной части образовавшихся продуктов полимеризации.

Нами исследовалось действие потока быстрых, 800 keV электронов, получаемых на трубке прямого ускорения [4] на жидкий бензол (ч.д.а., без тиофена), насыщенный аргоном (х. ч.). Облучение проводилось в мембранной ячейке из молибденового стекла, соединенной переходом стекло—кварц с плоско-параллельной кюветой из плавленого кварца оптической толщиною 1 *см*. Такое устройство позволяло проводить последовательно облучения и измерения спектров поглощения без соприкосновения с воздухом. Измерение спектров поглощения в ультрафиолетовой области проводилось на



Фиг. 1. Спектры поглощения бензола, облученного 800 keV электронами. Мощность дозы $6,4 \times 10^{16}$ eV/*мл.·сек.* Интегральная доза:

1 — $0,98 \cdot 10^{20}$ eV/*мл*; *2* — $1,36 \cdot 10^{20}$ eV/*мл*; *3* — $1,84 \cdot 10^{20}$ eV/*мл*; *4* — $2,22 \cdot 10^{20}$ eV/*мл*; *5* — то же после стояния в течение 384 час.

спектрофотометре СФ-4. Дозиметрия проводилась методом ферросульфатной дозиметрии, принимая $G(Fe^{+3})=15,6$. Вводилась поправка на электронную плотность бензола.

На фиг. 1 приведены спектры поглощения бензола, поглотившего различные количества энергии ионизирующего излучения. Как видно из фиг. 1, по мере возрастания интегральной дозы появляется поглощение в ближней ультрафиолетовой области, в которой полностью отсутствовало поглощение исходного необлученного бензола. Было предположено, что наблюдаемое поглощение обусловлено образованием изомера бензола, фульвена,

```
           CH = CH
          /       |
CH2 = C           |
          \       |
           CH = CH
```

* Доложено на заседании секции радиохимии и химии изотопов VIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.

имеющего, помимо полосы поглощения с максимумом при 242 mμ, широкую полосу поглощения с максимумом при ~365 mμ, положение которого смещается при стоянии [5]. Беря молярный коэффициент погашения $\varepsilon_{362} = 250$ и принимая, что в исследуемом интервале концентраций справедлив закон Бера, получаем значения концентраций фульвена, представленные в таблице.

Таблица

Радиационно-химический выход фульвена

Интегральная доза в eV/*мл*·10^{-20}	Оптическая плотность *E*	Концентрация в *M*/*мл*·10^{6}	Радиационно-химич. выход *G* молекул/100eV
0,98	0,309	1,23	0,76
1,36	0,436	1,74	0,77
1,84	0,633	2,53	0,83
2,22	0,789	3,15	0,85

Непосредственное спектрофотометрическое определение фульвена по его максимуму поглощения при 242 mμ в бензольном растворе не представляется возможным, так как эта полоса при любых оптических толщинах полностью маскируется полосой поглощения бензола. Величины радиационно-химического выхода фульвена, приведенные в таблице, удовлетворительно согласуются с величиной радиационно-химического выхода продукта полимеризации 0,86—0,94 (по данным работы [3]).

Недавно было доказано образование фульвена при действии ультрафиолетового излучения на жидкий бензол при температуре 50° [6]. Отсутствие значений квантового выхода не позволяет произвести оценку возможной роли различных возбужденных состояний молекул бензола при их фото- и радиационной изомеризации. Образование фульвена, чрезвычайно реакционноспособного соединения с двойной связью, заставляет с известной осторожностью отнестись к величине выхода свободных радикалов, определяемой по убыли дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) в бензольном растворе при радиолизе [7]. Присоединение ДФПГ к этиленовой связи образующейся молекулы фульвена может привести к связыванию ДФПГ с кажущимся радиационно-химическим выходом, равным удвоенному радиационно-химическому выходу фульвена. Возникновение фульвена при радиолизе бензола существенно и в случае радиолитического окисления последнего молекулярным кислородом.

ВЫВОДЫ

Установлено образование изомерного углеводорода — фульвена — при действии ускоренных электронов на жидкий бензол, насыщенный аргоном. Радиационно-химический выход фульвена составлял 0,76—0,85 молекул /100 eV.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. S. Schoepfle, C. H. Fellows, Industr. and Engng. Chem. 23, 1396 (1931).
2. W. N. Patrick, M. Burton, J. Amer. Chem. Soc. 76, 2626 (1954).
3. S. Gordon, A. R. Van Dyken, T. F. Doumani, J. Phys. Chem. 62, 20 (1958).
4. П. Я. Глазунов и Г. Б. Радзиевский, Сб. «Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы». Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 395.
5. J. Thiec, J. Wiemann, Bull. Soc. chim. France 1956, 177.
6. J. Blair McDonald, D. Bryce-Smith Proc. Chem. Soc. 1957, 287.
7. A. Prevost-Bernas, A. Chapiro, C. Cousin, Y. Landler, M. Magat, Disc. Faraday Soc. 12, 98 (1952).

— — —

А. Н. КИРГИНЦЕВ

ОБ АНАЛОГИИ МЕЖДУ ДВУМЯ ТИПАМИ ДИАГРАММ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Бинарные системы раствор—пар проявляют некоторую аналогию с процессами кристаллизации ионных солей из водных растворов, что формально проявляется в следующем: в бинарных жидких смесях химический потенциал i компонента в газообразной фазе имеет вид

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln \gamma_i + RT \ln p_i; \tag{1}$$

а для ионных солей состав $An_1B_{n_2}$ и $C_{n_1}B_{n_2}$ химический потенциал соли i компонента в жидкой фазе

$$\mu_i = \mu_{i0} + RT \ln \gamma_i + RT \ln L_i. \tag{2}$$

В этих уравнениях γ_i и p_i — означают коэффициент активности и парциальное давление, а $L_i = c_i^{n_1} \cdot c_a^{n_2}$, где c_1, c_2 и c_a — концентрация катионов A, C и анионов B в жидкой фазе. В жидких бинарных смесях давление в газообразной фазе равно сумме парциальных давлений, т. е. $p = p_1 + p_2$. В случае кристаллизации ионных солей можно ввести аналогичную величину, т. е. $L = L_1 + L_2$. Основываясь на формальном сходстве уравнений (1) и (2), можно ожидать сходства диаграмм L-состав при кристаллизации ионных солей и диаграмм p-состав для бинарных жидких солей.

Для доказательства этого предположения на фиг. 1 приведены диаграммы L-состав некоторых систем. На фиг. 1 по оси ординат величина L отложена не в одинаковом масштабе, и диаграммы сдвинуты друг относительно друга. По оси абсцисс отложен состав в мольных долях. При вычислении L брались концентрации в молях на литр. При вычислении состава жидкой фазы вода не учитывалась, т. е. мольные доли рассчитывались так, если бы вода отсутствовала. На фигуре нижние кривые диаграмм (светлые точки) отвечают составу жидкой фазы, верхние кривые — составу твердой фазы. Диаграммы фигуры 1 показывают полную аналогию этих диаграмм и диаграмм p-состава для жидких бинарных смесей. Эта аналогия носит глубокий характер и может быть показана термодинамическим путем.

Автор выражает благодарность Ю. С. Кононову, принимавшему участие в расчетах.

Фиг 1. Диаграммы растворимости:
a) *1* — K_2SO_4; *2* — $(NH_4)_2SO_4$ по данным [1];
b) *1* — KCl; *2* — KBr по данным [2];
c) *1* — NaCl; *2* — NaBr по данным [3];
d) *1* — NaCl; *2* — KCl по данным [4]

ВЫВОДЫ

1. Отмечена аналогия бинарных систем жидкость — пар с процессами равновесий кристаллизации ионных солей из водных растворов.

2. Показана аналогия диаграмм давление — состав жидких бинарных систем с диаграммами растворимости в координатах L-состав для случая кристаллизации ионных солей из водных растворов.

Институт неорганической химии
Сибирского Отделения
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Белопольский, С. Я. Шпунт и Н. П. Александров, Калий, № 3, 25 (1936).
2. Н. А. Шлезингер и Ф. П. Зоркин, Ж. физ. химии 13, 1502 (1939).
3. H. Boeke, Z. Krystallogr. u. Mineral. 45, 366 (1908).
4. Ф. Ф. Вольф и В. С. Ятлов, Ж. прикл. химии 5, 838 (1928).

Л. Х. ФРЕЙДЛИН, А. П. МЕЩЕРЯКОВ, В. И. ГОРШКОВ и В. Г. ГЛУХОВЦЕВ

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ МЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛКЕТОНА НА ЦИНКОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Ранее было установлено, что восстановление α, β-непредельных альдегидов и кетонов на цинковом и цинк-медном катализаторах протекает в том же направлении, что и при действии гидридом металла. При этом получаются соответствующие непредельные спирты, т. е. восстанавливается карбонильная группа, а этиленовая связь остается неизменной. Наоборот, на медном катализаторе водород в первую очередь присоединяется по этиленовой связи [1].

Как и в непредельных кетонах, в молекуле метилциклопропилкетона могут восстанавливаться две группы атомов — карбонильная и триметиленовое кольцо

$$CH_3\cdot CO\cdot CH\langle(CH_2)_2 \rightarrow \begin{cases} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH\langle(CH_2)_2 & (I)\\ CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 & (II)\\ CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_3 & (III)\end{cases}$$

При этом последнее ведет себя, как этиленовая группа. В отличие от > С-О-группы, триметиленовое кольцо не восстанавливается $LiAlH_4$ [2,3] и изопропилатом алюминия [3—5]. Наоборот, в присутствии катализаторов оно легко гидрируется. Например, на Pd-черни [6] реакция идет уже при 20° и только в направлении (III). На Ni при 50—125° [2,3], на Pt [5,6] и на CuO — Cr_2O_3 [2] выше 100° гидрирование идет по (I) и (II) направлениям одновременно. α-Этиленовая и α-фенильная группы также сильно повышают реакционноспособность триметиленового кольца в процессе каталитического гидрирования. Эти факты привели Казанского, Лукину с сотрудниками [6—8] к предположению о наличии сопряжения между циклопропильной и С-О-(а также С-С- и C_6H_5-) группой.

Настоящая работа имела целью исследовать избирательность действия цинковых катализаторов в реакции гидрирования метилциклопропилкетона и вместе с тем выяснить, будет ли его триметиленовое кольцо имитировать поведение этиленовой группы в этом процессе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Zn-, Zn — Cu- и Cu-катализаторы были приготовлены из сплавов: Zn — Al (50:50), Zn — Cu — Al (17 : 33 : 50) и Cu — Al (33 : 77) по ранее описанной методике [9]. Объем катализатора 100 *мл* использовался однократно. Исходный метилциклопропилкетон синтезировался по [10] и имел следующие константы: т.кип. 110,2° (746 *мм*); n_D^{20} 1,4250; d_4^{20} 0,8991. Предварительными опытами было установлено, что при атмосферном давлении в интервале температур 80—160° на Zn и Zn — Cu-катализаторах метилциклопропилкетон не восстанавливается. Поэтому изучалось его гидрирование во вращающемся автоклаве из нержавеющей стали при начальном давлении водорода в 130 *атм*. Полученные катализаты разгонялись на колонке эффективностью в 25 теоретических тарелок. В качестве примера приводим данные разгонки катализатов, полученных в двух опытах на разных катализаторах. Свойства фракций позволяют судить о составе катализата.

Таблица 1

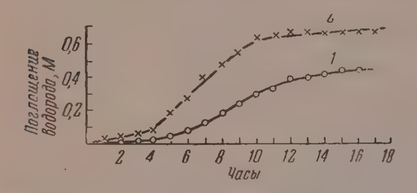
Фракции	Опыт 5				Опыт 12			
	т. кип. в °С (755 *мм*)	вес в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}	т. кип. в °С (745 *мм*)	вес в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}
I	105—113	13,5	1,4239	0,8985	110	8,0	1,4250	0,8990
II	113—122	4,7	1,4259	0,8982	110—118	2,4	1,4240	0,8978
III	122—122,5	20,2	1,4318	0,8883	118	14,6	1,4040	0,8096
Потери и остаток	—	6,7	—	—	—	2,6	—	—

В обоих опытах фракция I — непрореагировавший кетон, II — промежуточная, а III — в опыте 5 — чистый метилциклопропилкарбинол, а в опыте 12 — пентанол-2. Условия и результаты опытов приведены в табл. 1 и на фиг. 1. Из фиг. 1 видно, что гидрирование метилциклопропилкетона на Zn-катализаторе начинается * лишь через 5 час. от начала опыта и продолжается 14 час. (кривая *1*). На Zn — Cu восстановление начинается * через 3 часа и продолжается 10 час. (кривая *2*). Единственным продуктом

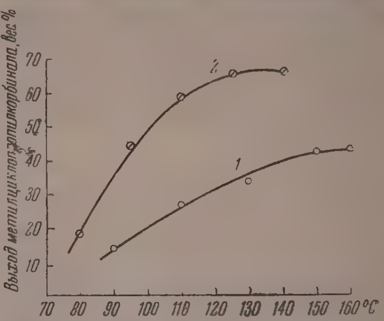
* Индукционный период реакции наблюдается также и при применении других катализаторов [2, 3].

реакции на Zn-катализаторе в интервале температур 90—150° является метилциклопропилкарбинол, т. е. гидрируется только карбонильная группа, а триметиленовое кольцо остается незатронутым. Из табл. 2 и кривых фиг. 2 следует, что максимальный выход метилциклопропилкарбинола на Zn составил 45%. Цинк-медный катализатор ведет себя аналогично. В его присутствии выход метилциклопропилкарбинола достиг 66%. Таким образом, поведение Zn- и Zn — Cu-контактов отлично от действия других металлических катализаторов. Селективность их действия в этой реакции согласуется с их поведением в процессе восстановления α,β-непредельных кетонов.

В сплаве с цинком медь не катализирует гидрирование циклопропанового кольца



Фиг. 1. Поглощение водорода во времени: в присутствии Zn-катализатора — кривая *1*, в присутствии Zn — Cu-катализатора — кривая *2*



Фиг. 2. Выход метилциклопропилкарбинола при различных температурах: в присутствии Zn-катализатора — кривая *1*, в присутствии Zn — Cu-катализатора, кривая *2*

как и этиленовой связи [1]. Поэтому представлялось интересным выяснить направление реакции гидрирования метилциклопропилкетона в присутствии медного катализатора. Оказалось, что при 80° на Cu-катализаторе образуется 17% пентанона-2 (т. кип. 101°; n_D^{20} 1,3894; d_4^{20} 0,8060), т. е. в первую очередь гидрируется циклопропановое кольцо. При 125° образуется уже пентанол-2 (опыт 12), а при более высокой температуре также н. пентан [т. кип. 36° (756 *мм*); n_D^{20} 1,3578; d_4^{20} 0,6270]. Как видим, медь катализирует исследуемый процесс совершенно отлично от Zn- и Zn — Cu-контактов.

Таблица 2

Номер опытов	Катализатор	Температура в °С	Взято в реакцию метилциклопропилкетона в *г*	Состав катализата в *г*: непрореагировавший метилциклопропилкетон	Состав катализата в *г*: метилциклопропилкарбинол	Выход метилциклопропилкарбинола на пропущенный кетон в %	Потери в %
1	Цинковый	90	44,5	33,5	5,6	12	12
2	»	110	44,5	25,3	12,6	28	15
3	»	130	44,5	23,5	15,7	35	12
4	»	150	84,0	39,2	37,0	44	9
5	»	160	44,5	18,2	20,2	45	14
6	Цинк-медный	80	44,5	30,1	10,3	23	10
7	»	95	44,5	18,6	19,4	43	14
8	»	110	44,5	12,7	25,6	57	12
9	»	125	84,0	22,7	55,5	66	7
10	»	140	44,5	10,9	28,5	64	11
11	Медный	80	26,6	18,9	4,5*	17*	12
12	»	125	26,6	10,4	14,6**	55**	10
13***		180	17,8	—	8,9**	50**	13

* Выход пентанона-2.
** Выход пентанола-2.
*** В опыте 13 кроме карбинола было получено также 6,6 *г* пентана (31%).

ВЫВОДЫ

1. Zn и Zn—Cu селективно катализируют восстановление карбонильной группы метилциклопропилкетона, тогда как на меди в первую очередь гидрируется его триметиленовое кольцо.

2. В реакции гидрирования на этих катализаторах метилциклопропилкетон ведет себя, как α,β-непредельный кетон.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин, А. С. Султанов и М. Ф. Абидова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 378, 640.
2. V. A. Slabey, P. H. Wise, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3252 (1949).
3. R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Amer. Chem. Soc. 71, 3595 (1949).
4. Я. М. Слободин и И. Н. Шохор, Ж. общ. химии 21, 2001 (1951).
5. W. F. Bruce, G. Mueller, J. Seifter, J. L. Szabo, Амер. пат. 2494084; Chem. Abstrs. 45, 177 (1951).
6. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. Н. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1956, 36.
7. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. Г. Сальникова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1957, 1401.
8. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Н. Л. Сафонова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 102.
9. Л. Х. Фрейдлин, М. Ф. Абидова и А. С. Султанов, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1958, 498.
10. А. П. Мещеряков и В. Г. Глуховцев, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1959, 1490.

М. Ф. ШОСТАКОВСКИЙ, Е. Н. ПРИЛЕЖАЕВА, Л. В. ЦЫМБАЛ,
В. А. АЗОВСКАЯ и Н. Г. СТАРОВА

О ПРИСОЕДИНЕНИИ НУКЛЕОФИЛЬНЫХ РЕАГЕНТОВ К α, β-НЕНАСЫЩЕННЫМ СУЛЬФОНАМ В ПРИСУТСТВИИ «ТРИТОНА Б»

Известно, что винилсульфоны склонны к присоединению нуклеофильных реагентов в присутствии таких щелочных катализаторов, как гидроокиси, алкоголяты, вторичные и третичные амины [1—3]. Однако часто для получения даже далеко не количественного выхода продукта приходилось применять длительное нагревание реакционной смеси. Мы установили, что очень удобным катализатором для присоединения к α, β-ненасыщенным сульфонам разнообразного строения таких реагентов, как спирты, меркаптаны, сероводород, диалкилдитиофосфорные кислоты, а также для гидратации их двойной связи является «тритон Б» (триметилбензиламмонийгидроксид) *. Этот катализатор давно уже успешно применялся для таких веществ, как акрилонитрил, ненасыщенные эфиры кислот и др. [5]. Реакцию α, β-ненасыщенных сульфонов с веществами, содержащими подвижный водород, можно проводить путем простого смешения эквимолярных количеств реагирующих веществ с последующим внесением нескольких капель «тритона Б» в виде 40—60%-ного водного раствора (0,2—0,5 вес.%). Не следует применять избыток сульфона, так как это может привести к образованию его низкомолекулярных полимеров. В большинстве случаев реакция происходит с сильным саморазогреванием (до 80—100°), а продукты присоединения образуются с выходом, близким к количественному. Обычно реакция завершается уже за 2—3 часа, однако обработка продуктов реакции — путем прямой отгонки или кристаллизации — производилась, в большинстве случаев, через сутки. Если исходный сульфон представляет твердое вещество и плохо растворяется в среде второго реагента, то добавляется растворитель, например диоксан.

---

* К тому времени, как была окончена экспериментальная часть этой работы, нам стало известно о том, что Томсон и сотрудники [6] применили «тритон Б» для присоединения этилмеркаптана к винилэтилсульфону. Полученный ими продукт не охарактеризован анализом, а его точка кипения и плавления странным образом отличаются от полученного нами 1-этилсульфонил-2-этилмеркаптоэтана (см. таблицу).

Таблица

Номер по пор.	Формула	Выход в %	Т. кип. в °С (p в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °С	Найдено в %			Вычислено в %		
					C	H	S	C	H	S
1	$C_2H_5SO_2C_2H_4SC_2H_5$ **)	85,4	147—148,5 (3)	35—36	39,82	7,75	34,93	39,53	7,74	35,17
2	$C_2H_5SO_2C_2H_4SC_3H_7$ *)	99	—	32—93	42,93	8,22	32,42	42,82	8,21	32,66
3	$C_2H_5SO_2C_2H_4SC_4H_9$ *)	98	—	40—41	45,44	8,62	30,57	45,68	8,62	30,48
4	$C_2H_5SO_2C_2H_4SCH_2C_6H_5$ *)	90	—	56	54,04	6,64	26,10	54,06	6,60	26,24
5	$C_2H_5SO_2C_2H_4SC_6H_5$ ***)	90	124—125 (0,04)	39—40	52,05	6,03	27,68	52,14	6,12	27,90
6	$C_2H_5SO_2C_2H_4OH$	90	—	42—43	34,78	7,46	22,94	34,76	7,49	23,20
7	$C_2H_5SO_2C_2H_4OC_2H_5$ *)	91	125—130 (4)	—	43,40	8,42	19,30	43,39	8,49	19,29
8	$C_2H_5SO_2C_2H_4OC_4H_9$-n) *)	89,6	116—116,5 (0,5)	—	49,37	9,37	16,44	49,45	9,34	16,50
9	$C_2H_5SO_2C_2H_4OCH_2CH_2OH$ *)	Сумм. 85,4	114—116 (0,03)	—	33,13	7,77	17,66	39,54	7,74	17,60
10	$(C_2H_5SO_2C_2H_4OCH_2)_2$ *)		188—190 (0,03)	—	39,55	7,33	21,19	39,71	7,33	21,21
11	$(C_2H_5SO_2C_2H_4)_2S$ *)	85	—	108—109	35,40	6,79	34,82	35,01	6,61	35,05
12	$C_2H_5SO_2C_2H_4SP(S)(OC_2H_5)_2$ ****)	34—43	133—137 (0,04)	—	31,46	6,18	31,43	31,35	6,25	31,40
13	$SO_2C_2H_4OC_2H_5$ *) (эндо + экзо)	Сумм. 94	85—85,5 (0,03)	—	56,95	8,06	13,93	57,36	7,88	13,92
			95—97 (0,03)	—	57,53	8,01	14,04			
14	$SO_2C_2H_4SC_6H_5$ *) (эндо + экзо)	Сумм. 86	—	33	—	—	21,50	61,06	6,13	21,74
			—	47	61,32	6,27	21,70			
15	$C_4H_9SO_2CH_2CH(SC_6H_5)—CH(SC_6H_5)CH_2SO_2C_4H_9$ *)	84	—	112—113	56,53	6,66	24,81	55,99	6,66	24,92

* Получено впервые. ** В литературе [4] описан как жидкое при комнатной температуре вещество с т. кип. 127—129° (2 *мм*). *** В литературе [3], т. пл. 36—38°. **** Найдено: P 9,62; 10,00%. Вычислено P 10,11%. В литературе [6] описан как «неперегоняющийся остаток».

α, β-ненасыщенные сульфоны, содержащие в своей молекуле и другие непредельные связи, присоединяют в этих условиях спирт или меркаптан только по двойной связи, активированной сульфонной группой. Так, этанол или меркаптан присоединяются в присутствии «тритона Б» к смеси эндо- и экзовинилбициклогептенилсульфонов, образующейся при действии циклопентадиена на дивинилсульфон, с образованием продуктов, содержащих незатронутую двойную связь в цикле:

$$C_5H_6 + CH_2{=}CH{-}SO_2{-}CH{=}CH_2 \rightarrow C_7H_9SO_2CH{=}CH_2 \ (\text{эндо} + \text{экзо}) + C_6H_5SH \ (C_2H_5OH) \xrightarrow{OH'} C_7H_9SO_2CH_2CH_2SC_6H_5 \ (OC_2H_5) \ (\text{эндо} + \text{экзо})$$

Интересно, что 1,4-алкилсульфонилбутадиены-1,3, полученные окислением соответствующих сульфидов, под влиянием «тритона Б» дают с высоким выходом продукты присоединения двух молекул меркаптана, т. е. реагируют как вещества, содержащие две изолированные двойные связи:

$$C_4H_9SO_2CH{=}CH{-}CH{=}CHSO_2C_4H_9 + 2C_6H_5SH \xrightarrow{OH'}$$

$$\rightarrow C_4H_9SO_2CH_2{-}CH(SC_6H_5){-}CH(SC_6H_5){-}CH_2SO_2C_4H_9$$

Таким образом, «тритон Б» может с успехом применяться для присоединения разнообразных реагентов к самым различным α, β-ненасыщенным сульфонам. В таблице приведены выходы и свойства некоторых полученных нами продуктов.

ВЫВОДЫ

«Тритон Б» является хорошим катализатором для присоединения нуклеофильных реагентов по двойным связям α, β-ненасыщенных сульфонов разнообразного строения.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
4.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Reppe, Liebigs. Ann. Chem. 601, 81 (1956).
2. Ч. Сьютер, Химия органических соединений серы, ч. 3, ИЛ, 1951.
3. A. H. Ford-Moore, J. Chem Soc. 1949, 2433.
4. W. Lorenz, Пат. ФРГ 876691 (18.V.1953); РЖХим, № 32864 (1955).
5. J. L. Szabo, E. T. Stiller, J. Amer. Chem. Soc. 70, 3667 (1948); Ch. D. Hurd, L. L. Gershbein, J. Amer. Chem. Soc. 69, 2328 (1947).
6. R. B. Thompson, J. A. Cheniceck, T. Symon, J. Industr. and Engng. Chem. 50, 797 (1958).

А. Н. НЕСМЕЯНОВ и Л. Г. МАКАРОВА

ОБРАЗОВАНИЕ МАГНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ БОРФТОРИДОВ АРИЛДИАЗОНИЕВ МАГНИЕМ

Разложение борфторидов арилдиазониев порошками металлов (Pb, Tl, Bi [1]) или хлоридами элементов ($SnCl_2$, $GeCl_4$, $HgCl_2$, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_3$) в присутствии катализаторов-восстановителей [2] в ацетоне приводит к синтезу соответствующих элементоорганических соединений. В настоящей работе показано, что при разложении борфторидов арилдиазониев металлическим магнием образуются органические соединения магния — карбонизация реакционной смеси, после полного разложения диазониевой соли даст арилкарбоновую кислоту (табл. 1). Бензойная кислота при разложении магнием борфторида фенилдиазония была получена при применении в качестве растворителей диоктана, тетрагидрофурана, анизола, диметилформамида, ацеталя, диэтилового и дибутилового эфиров (табл. 2). Разложение магнием борфторидов арилдиазониев с арилами: *о*- и *p*-толилом, *p*-анизилом, *p*-фенетилом, α-нафтилом, проводилось в тетрагидрофуране; после карбонизации были получены, соответственно, *о*- и *p*-толуиловая, *p*-метокси- и *p*-этоксибензойная и α-нафтойная кислоты.

Наилучшие результаты дает применение магния в виде свеженаструганных напиль-

Таблица 1

Разложение борфторидов, арилдиазониев стружками магния в тетрагидрофуране

Номер по пор.	ArN_2BF_4		Количество		Условия реакции	Длительность реакции	Получено ArCOOH		Примечание
	Ar	количество в *г*	Mg в *г*	растворителя в *мл*			в *г*	т. пл. в °С	
1	$o\text{-}CH_3C_6H_4$	50	5	250	Нач. т-ра —8°. Подъема т-ры не было. Через месяц периодически нагревали до 30°	2 месяца 10 дней	>0,01	104	Кислота дважды переведена содой через соль и возогнана *
2	$p\text{-}CH_3C_6H_4$	50	5,5	250	Т-ра 2°. Подъема т-ры нет	2 месяца	>0,01	179	Кислота возогнана в вакууме *
3	$p\text{-}CH_3OC_6H_4$	50	6	250	Нач. т-ра —10°, максимальная —8°	6 дней	>0,01	181	Кислота дважды возогнана в вакууме *
4	$p\text{-}C_2H_5OC_6H_4$	10	0,97	75	Нач. т-ра —8°; максимальная 8°	3 дня	>0,01	193	Кислота кристаллизована из этилового спирта и возогнана *
5	$\alpha\text{-}C_{10}H_7$	58	5,7	250	Нач. т-ра 22°, максимальная 32°. Разложение в токе азота	2 месяца	0,01	159	От подщелачивания реакционной смеси выпал комок смолы. Кислота возогнана в вакууме на масляной бане, 160—180°

* Не дает депрессии температуры плавления с заведомой кислотой.

ником мелких стружек, однако и в этом случае карбоновые кислоты получаются с незначительным выходом. Изменение условий реакции: варьирование относительных количеств и порядка прибавления реагентов, проведение разложения в атмосфере азота не повышали выхода.

Разложение борфторидов арилдиазониев магнием при комнатной температуре идет весьма медленно. Так, разложение магнием борфторида фенилдиазония в этиловом и н.бутиловом эфире и анизоле полностью оканчивается лишь через шесть месяцев. В тетрагидрофуране разложение борфторидов арилдиазониев происходит быстрее, но и в этом случае для полного разложения диазониевой соли требуется не менее трех—шести дней. При разложении борфторида фенилдиазония металлическим магнием в ацетоне не образовалось ожидавшегося фенилдиметилкарбинола. Не образуется магнийорганических соединений при разложении борфторида фенилдиазония в присутствии хлористого магния в тетрагидрофуране или диоксане порошком цинка или порошком меди.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разложение борфторида фенилдиазония стружками магния в тетрагидрофуране. В хорошо перемешиваемую охлажденную до —9° взвесь 10 *г* (9,6 *г* = 0,05 *М*) свежеприготовленного борфторида фенилдиазония в 75 *мл* абсолютного тетрагидрофурана присыпано небольшими порциями при перемешивании 1,2 *г* (0,05 г-ат.) свеженаструганных мелких стружек магния. Подъема температуры нет. Перемешивание продолжено в постепенно тающей охладительной смеси и затем при комнатной температуре. Через 6 дней проба на диазоний (β-нафтол) отрицательная. В реакционную смесь, представляющую собой темную, довольно густую массу прибавлен при перемешивании измельченный сухой лед до кислой реакции на лакмус. Обработано 10%-ным раствором едкого натра, и вся масса упарена на водяной бане досуха. Полученный коричневый порошок декантирован несколько раз небольшими порциями кипящей воды; щелочные растворы сконцентрированы, подкислены соляной кислотой. Извлечено эфиром, эфирный раствор извлечен раствором соды, содовый раствор подкислен и извлечен эфиром. Высушено хлористым кальцием. После отгонки эфира остается незначительный кристаллический осадок, кислый на лакмус. После возгонки в вакууме плавится при 122°, не дает депрессии температуры плавления с заведомой бензойной кислотой.

В аналогичных условиях, но без упаривания досуха щелочных растворов, проведено разложение борфторидов других арилдиазониев (табл. 1).

Таблица 2

Разложение $C_6H_5N_2BF_4$ (10 *г*) стружками Mg (1,2 *г*) в разных растворителях (75 *мл*)

Номер по пор.	Растворитель	Условия реакции	Реакция на диазоний отрицательная через	Выход C_6H_5COOH в *г*
1	Диоксан	Нач. т-ра 10° подъема т-ры нет [а]	10 дней	>0,01 [б]
2	Анизол	То же [а]	5 месяцев и 6 дней	0,02 [б]
3	Диметилформамид	Нач. т-ра —10° максимальная 20° [а]	1 день	>0,01 [б]
4	Ацетальдегид—диэтилацеталь	Нач. т-ра —8° подъема т-ры нет [а], [в]	2 месяца и 10 дней	>0,01 [б]
5	Бензол	Нач. т-ра 10° подъема т-ры нет [а]	2 месяца	0
6	Толуол	Нач. т-ра —8° подъема т-ры нет [а] Последние 5 дней подогревали до 50°	2 месяца	0
7	Диэтиловый эфир	Нач. т-ра —8° подъема т-ры нет [а], [в]	6 месяцев	>0,01 [б]
8	Ди-н.бутиловый эфир	Нач. т-ра —8° подъема т-ры нет [а], [в]	6 месяцев	>0,01 [б]

а) Дальнейшее разложение вели при комнатной температуре.

б) Температура плавления и смешанная температура плавления с бензойной кислотой 122°.

в) По мере испарения добавляли растворитель.

ВЫВОДЫ

При разложении борфторидов арилдиазониев порошком магния в тетрагидрофуране, а также других простых эфирах или диметилформамиде образуются органические соединения магния.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 5.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, К. А. Кочешков и М. М. Надь, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1945, 522; А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. 1954, 380; Докл. АН СССР 87, 417 (1952); А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая и Л. С. Исаева, Докл. АН СССР 122, 614 (1958).
2. А. Н. Несмеянов и Л. Г. Макарова, Докл. АН СССР 87, 421 (1952); А. Н. Несмеянов, Л. И. Емельянова и Л. Г. Макарова, Докл. АН СССР 122, 403 (1958); M. F. B. Dunker и сотрудники, J. Amer. Chem. Soc. 58, 2308 (1936); 61, 3006 (1939;) G. O. Doak, L. D. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5658, 5656 (1951); 74, 830 (1952).

А. К. ПИКАЕВ и П. Я. ГЛАЗУНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА ПРИ МОЩНОСТИ ДОЗЫ 10^{21} eV/*мл·сек*

Несмотря на большой научный интерес, в литературе почти не имеется данных относительно влияния высоких мощностей дозы на радиолитические превращения в водных растворах. По-видимому, это связано с тем, что облучение какой-либо системы в условиях больших мощностей дозы при непрерывном режиме работы источника ионизирующего излучения создает чрезвычайно высокие значения интегральной дозы. Такие интегральные дозы, как правило, исключают возможность определения начальных выходов продуктов радиолиза, а также приводят к значительному повышению температуры в облучаемом объекте. В связи с этим единственно приемлемым методом исследования влияния высоких мощностей дозы на радиолитические процессы является использование импульсной радиации. Применявшиеся ранее для этих целей линейные ускорители [1—3] имели большую частоту следования импульсов (50 импульсов в секунду и выше), что создавало ряд экспериментальных трудностей.

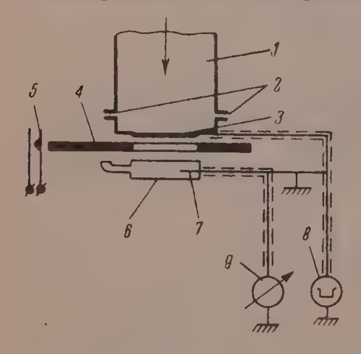


Схема установки:

1 — нижняя часть ускорительной трубки; *2* — изоляция; *3* — выпускное бериллиевое окно (толщина 250 μ); *4* — алюминиевый шторный затвор; *5* — контакты для подачи синхронизирующего светового импульса на спусковую схему модулятора; *6* — стеклянная ячейка с мембраной; *7* — платиновый зонд; *8* — осциллограф со ждущей разверткой; *9* — баллистический гальванометр

В настоящем сообщении приводятся результаты определения выхода радиолитического окисления раствора двухвалентного железа, обычно применяемого в качестве химического дозиметра, под действием единичных импульсов ускоренных электронов с начальной энергией 0,9—1,0 meV и при мощности дозы $\sim 10^{21}$ eV/*мл. сек*. Во всех наших опытах применялась дважды перегнанная вода. Использованные реактивы были достаточной степени чистоты. Для определения выхода окисления двувалентного железа нами применялся $3 \cdot 10^{-3}$ *M* раствор соли Мора в 0,8 *N* H_2SO_4 с добавкой 10^{-3} *M* NaCl. Трехвалентное железо определялось спектрофотометрически. Величина молярного коэффициента экстинкции Fe^{3+} в 0,8 *N* H_2SO_4 при 304 mμ принималась равной 2170 (при 24°) [4]. В расчетах учитывалось изменение коэффициента экстинкции с температурой (0,7% на градус). Во всех случаях растворы облучались в стеклянной ячейке (объем 8,5 *мл*) со стеклянной мембраной.

Источником импульсного электронного излучения служила высоковольтная трубка прямого ускорения, питающаяся от каскадного вентильно-конденсаторного умножителя напряжения на 1,2 mV. Получение импульсов электронного тока на трубке осуществлялось модуляцией прямоугольного импульса, ускоряющего напряжения электронной пушки по методу, описанному ранее одним из нас [5]. Этот способ позволял по-

лучать в данном случае единичные импульсы электронов продолжительностью 12 μ сек. Для уменьшения величины темнового тока, обусловленного в основном диффузией электронов с катода электронной пушки в ускоряющее поле трубки, выпускное бериллиевое окно в наших опытах было снабжено шторным алюминиевым затвором, открывание которого было синхронизировано с подачей светового импульса на управляющую схему модулятора электронной пушки. Такое устройство позволило снизить действие темнового тока до 3—5% от общего эффекта импульса.

Величина поглощенной раствором ферросульфата энергии определялась измерением электронного тока в растворе при помощи платинового зонда, впаянного в ячейку, и баллистического гальванометра. Предварительно проводилась точная оценка потерь энергии при прохождении электронного пучка через мембрану ячейки. Это осуществлялось определением величины интегральной дозы ферросульфатным методом и измерением электронного тока в растворе в условиях непрерывного излучения при той же начальной энергии электронов, что и в случае импульсной радиации. Во время опытов величина и форма импульсов контролировались также осциллографическим методом. Растворы соли Мора обычно облучались 10—50 импульсами. Схема опытов показана на фигуре.

Таблица

Выход окисления двухвалентного железа при мощностях дозы $\sim 10^{21}$ eV/*мл·сек*

Количество импульсов	Средний ток в растворе за импульс (количество электронов)	Энергия электронов в meV	Рассчитанная доза за импульс в eV	Оптическая плотность облученного раствора соли Мора при $\lambda = 304$ mμ	$G(Fe^{3+})$, $\frac{\text{ионы}}{100\ eV}$
10	$1,28\cdot10^{11}$	0,85	$10,88\cdot10^{16}$	0,080	16,7
10	$1,35\cdot10^{11}$	0,85	$11,48\cdot10^{16}$	0,088	16,8
10	$1,25\cdot10^{11}$	0,85	$10,63\cdot10^{16}$	0,071	15,4
10	$1,61\cdot10^{11}$	0,85	$13,69\cdot10^{16}$	0,088	14,2
15	$1,32\cdot10^{11}$	0,85	$11,22\cdot10^{16}$	0,112	15,3
20	$1,40\cdot10^{11}$	0,85	$11,9\cdot10^{16}$	0,156	15,1
20	$1,43\cdot10^{11}$	0,85	$12,16\cdot10^{16}$	0,196	15,1
21	$1,30\cdot10^{11}$	0,85	$11.05\cdot10^{16}$	0,160	13,9
20	$1,39\cdot10^{11}$	0,85	$11,82\cdot10^{16}$	0,167	16,6
20	$8,85\cdot10^{11}$	0,95	$8,41\cdot10^{16}$	0,114	15,6
30	$8,85\cdot10^{11}$	0,95	$8,41\cdot10^{16}$	0,171	15,6
40	$9,6\cdot10^{10}$	0,95	$9,12\cdot10^{16}$	0,254	16,0
50	$1,01\cdot10^{11}$	0,95	$9,6\cdot10^{16}$	0,329	15,8

Полученные таким путем данные приведены в таблице. Как видно из этой таблицы, точность определений $G(Fe^{3+})$ лежит в пределах $\pm10\%$. Среднее значение $G(Fe^{3+})$ равно 15,55 иона/100 eV. С учетом эффекта темнового тока величина $G(Fe^{3+})$ составляет 15,0—15,1 иона/100 eV. Таким образом, значение выхода радиолитического окисления двухвалентного железа при мощности дозы порядка 10^{21} eV/*мл. сек* почти не отличается от величины $G(Fe^{3+})$ при обычно применяемых в радиационной химии мощностях дозы.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика получения и измерения единичных моноэнергетических импульсов ускоренных электронов, генерируемых на трубке прямого ускорения.
2. Величина $G(Fe^{3+})$ при мощностях дозы 10^{21}eV/*мл·сек* почти не отличается от значений $G(Fe^{3+})$ при малых мощностях дозы.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
5.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. P. Keene, Radiation Res. 6, 424 (1957).
2. H. C. Sutton, J. Rotblat, Nature 180, 1332 (1957).
3. F. Hutchinson, Radiation Res. 9, 13 (1958).
4. R. H. Schuler, A. O. Allen, J. Chem. Phys. 24, 56 (1956).
5. П. Я. Глазунов и М. Г. Кузьмин, Сб. «Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии», Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 324.

В. К. СЕМЕНЧЕНКО и В. И. ЯШКИЧЕВ

ОБ ОЦЕНКЕ ОБОБЩЕННЫХ МОМЕНТОВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ МЕХАНИКИ

Понятие обобщенного момента было введено одним из авторов [1—4] и применялось рядом исследователей для качественного объяснения и предсказания поведения веществ в растворах, а также и самой растворимости [5—10]. Понятие об обобщенном моменте возникает в том или ином виде при статистическом рассмотрении задач о конденсированных системах, особенно в тех случаях, когда эти задачи решаются приближенно [11]. Введение обобщенного момента основано на гипотезе о возможности разделения выражения для средней потенциальной энергии молекулы $\overline{U}$ в данной системе на два множителя:

$$\overline{U} = \overline{\psi} m, \qquad (1)$$

где $\overline{\psi}$ является средним значением потенциала молекулярного поля; m — величиной, показывающей реакцию молекулы на это поле, обобщенным моментом. Для ионов обобщенный момент равен потенциалу поля на поверхности иона, т. е. заряду иона, деленному на его радиус, если ион является сферическим. Радиус является вместе с тем и нижним пределом интегрирования. За радиус обычно принимается его кристаллографическое значение. Такая оценка поля иона на близких расстояниях, несомненно, является неточной и должна быть обоснована не только качественно правильными во многих случаях предсказаниями, но и каким-либо другим способом. Наиболее естественным является оценка обобщенного момента методами квантовой механики, результаты которой излагаются в настоящей заметке.

Как известно, хотя до настоящего времени мы еще не можем точно решить уравнение Шредингера для многоэлектронных атомов в общем виде, однако приближенный метод, разработанный Хартри и Фоком, позволяет для каждого данного частного случая найти достаточно точное численное решение. К сожалению, метод Хартри, особенно в его более точной формулировке, данной Фоком, требует весьма утомительной вычислительной работы. Поэтому для сравнения значений обобщенных моментов, получаемых из квантовой механики и простого применения закона Кулона, мы воспользовались имеющимися в литературе решениями уравнения Шредингера по методу Хартри—Фока для различных ионов [12]. К сожалению, большинство работ относится к ионам с оболочками типа газов нулевой группы, для ионов другого типа мы нашли данные только для Cu^+, Al^+ и Hg^{++}. Заметим, что все вычисления по методу Хартри—Фока сделаны для свободных атомов, поэтому полученные нами результаты дают ответ только на вопрос о степени приближения, получаемой при замене истинного потенциала на поверхности атома на кулоновский. Влияние электронной атмосферы в металлах, поля других ионов в кристаллических и расплавленных солях, поля растворителей в растворах в обоих случаях игнорируется.

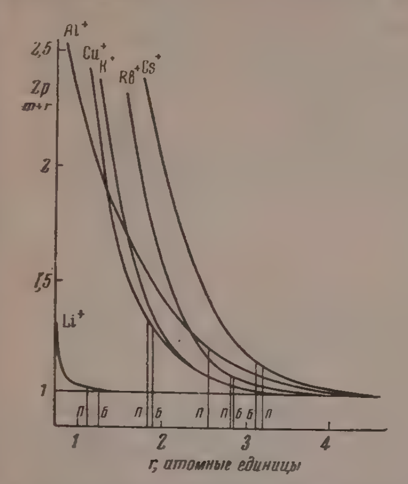
В работах, использованных нами [13—18] для нахождения квантово-механических значений обобщенных моментов, даются обычно значения эффективного заряда ядра, представляющие собой произведение потенциала атома или иона на данном расстоянии r от точечного ядра, на само r. Деля эту величину на r, мы получаем потенциал иона на расстоянии r. Для кулоновского потенциала эффективный заряд равен заряду иона и является постоянным. Знание всех этих величин позволяет найти ход потенциала как функцию расстояния и произвести сравнение с ходом потенциала иона с постоянным зарядом. Такое сравнение имеет смысл только для расстояний больших, чем средний радиус внешнего электронного слоя, поскольку при приближении к ядру экранирующее действие внешних слоев делается все меньше и меньше, далее потенциал асимптотически приближается к кулоновскому потенциалу иона и на сравнительно небольших расстояниях практически совпадает с ним. Для отрицательных ионов потенциал переходит через нуль и стремится к своему предельному значению гораздо медленнее, чем в случае положительных ионов.

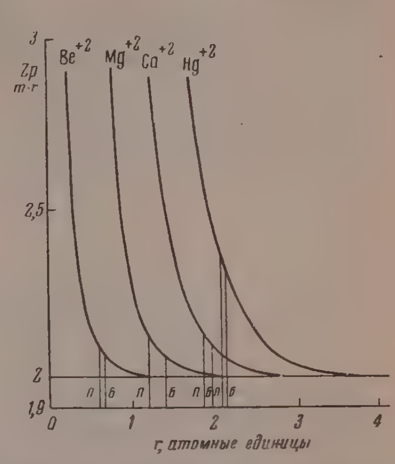
Таблица

Значения обобщенных моментов, кулоновских и квантово-механических, расположенных в порядке уменьшения последних

Ионы	Be^{++} [16]	Mg^{++} [18]	Hg^{++} [16]	Ca^{++} [17]	Li^+ [13]	Cu^+ [14]	Al^+ [18]	K^+ [14]	Rb^+ [15]	Cs^+ [14]
Обобщенный квантово-механический момент в атомных единицах	3,150	1,471	1,078	1,064	0,789	0,709	0,434	0,432	0,388	0,370
Обобщенный кулоновский момент в атомных единицах	3,106	1,427	0,943	1,015	0,777	0,540	0,388	0,397	0,355	0,320

Мы вычислили значения ионных потенциалов на расстоянии от ядра, равном исправленным Бокием [19] радиусам ионов, по Гольдшмидту. Мы назвали эти величины квантово-механическими обобщенными моментами и сравнили их значения с найденными ранее обобщенными моментами, получающимися от деления заряда иона на радиус. Все эти величины даны в таблице и фиг. 1. Для ионов типа инертных элементов (Li^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}) отклонения невелики, но рас-





Фиг. 1. Зависимость эффективного заряда ядер Al^+, Cu^+, Rb^+, Cs^+, K^+, Be^{++}, Mg^{++}, Ca^{++}, Hg^{++} от расстояния до точечного заряда и соотношения между зарядами ионов (одновалентных и двухвалентных) и эффективными зарядами ядер на расстояниях, равных их кристаллографическим радиусам

тут по мере увеличения числа электронов и уменьшаются при росте заряда иона (Cs^+, Ca^{++}). Для ионов с незаполненными внешними слоями (Cu^+, Al^+, Hg^{++}) отклонения возрастают, доходя у Cu^+ до 31,3%. В большинстве случаев моменты, вычисленные при помощи радиусов Паулинга, разнятся между собой больше, чем вычисленные с радиусами Гольдшмидта — Бокия. Если расположить значения квантово-механических и кулоновских обобщенных моментов в порядке их убывания, то в двух случаях: Al^+; K^+ и Ca^{++}; Hg^{++} мы имеем расхождения: $m_{Al^+ \text{к. м.}} > m_{K^+ \text{к. м.}}$, но $m_{Al^+ \text{к}} < m_{K^+ \text{к}}$ и $m_{Hg^{++} \text{к. м.}} > m_{Ca^{++} \text{к. м.}}$, но $m_{Hg^{++}_{\text{к}}} < m_{Ca^{++} \text{к}}$.

В растворах, где средние расстояния между ионами гораздо больше, можно сказать с уверенностью, что поля ионов практически хорошо оцениваются по кулоновскому закону [8].

ВЫВОДЫ

1. На основании результатов оценки полей ионов методом Хартри — Фока получены значения величин, эквивалентных обобщенным моментам, для соответствующих кристаллографических радиусов.

2. Кулоновские значения обобщенных моментов качественно правильно отражают изменение поля ионов с законченными внешними слоями, хотя квантово-механические значения обобщенных моментов всегда больше кулоновских.

3. Для ионов с незаконченными внешними слоями расхождения больше, но имеющиеся данные недостаточны, чтобы сделать окончательный вывод о возможности пользоваться кулоновскими моментами.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
6.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Z. phys. Chem. 129, 176 (1927).
2. В. К. Семенченко, Kolloid.-Z. 60, 177 (1932).
3. В. К. Семенченко, Успехи химии 3, 710 (1934).
4. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гос-издат технико-теоретической литературы, М., 1957.
5. В. К. Семенченко, Б. М. Беринг и Н. Л. Покровский, Ж. физ. химии 8, 364 (1936).

6. О. М. Джигит, А. В. Киселев, М. Г. Терехова и К. Д. Щербакова., Ж. физ. химии 22, 107 (1948).
7. В. К. Сменченко и П. П. Пугачевич, Ж. физ. химии 22, 495 (1948).
8. С. В. Горбачев и П. А. Загорец. Докл. АН СССР 81, 625 (1951).
9. Н. К. Воскресенская, Докл. АН СССР 81, 585 (1951).
10. П. П. Пугачевич и В. Б. Лазарев, Докл. АН СССР 113, 127 (1957).
11. В. К. Семенченко, Ж. неорган. химии I, № 6, 1131 (1956).
12. Landolt-Börnstein, Auflage 6, т. I, ч. I, 1950, стр. 2761.
13. J. Hargreaves, Proc. Cambridge Philos. Soc. 25, 75 (1928).
14. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. A143, 506 (1933).
15. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. A151, 96 (1935).
16. D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. A149, 210 (1935).
17. D. R. Hartree, W. Hartree, Proc. Roy. Soc. A164, 167 (1938).
18. L. Biermann, H. Harting, Z. Astrophys. 22, 810 (1936).
19. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд. МГУ, М., 1954.

В. А. КЛИМОВА и Г. К. МУХИНА

ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА, ВОДОРОДА, СЕРЫ И ГАЛОИДОВ

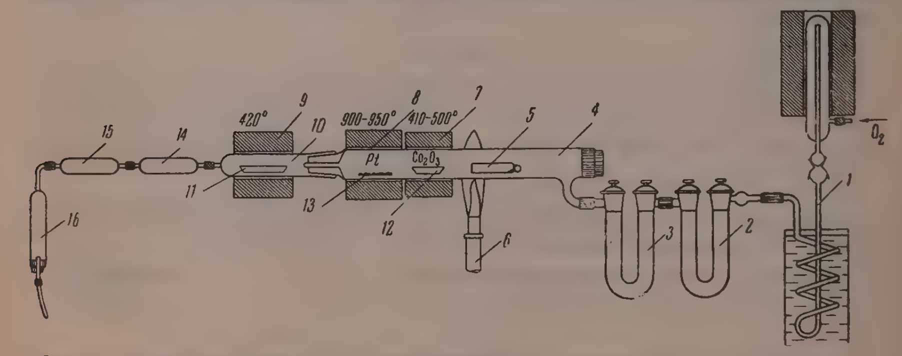
Анализ органических веществ, содержащих серу и галоид, производят по методу Коршун и Шевелевой [1], определяя углерод, водород и сумму галоидов и серы. При этом, кроме того, что не производится раздельное определение серы и галоида, затруднено и определение их суммы. Воспользовавшись тем, что окись кобальта, как мы установили, при 400—500° поглощает только окислы серы и не поглощает галоидов, мы разработали метод одновременного и раздельного определения углерода, водорода, серы и галоида. Фосфор и кремний не мешают определению остальных элементов и сами могут быть определены в виде золы. При сожжении фосфорсодержащих соединений навеска засыпалась кварцем [2], а кремнесодержащих — асбестом [3].

Предлагаемый нами метод состоит в пиролитическом разложении вещества в быстром токе кислорода [4]. Продукты горения улавливаются раздельно и определяются весовым путем, за исключением серы, которая определяется объемным методом [5]. Элементы, дающие при сожжении нелетучие окислы, определяются по привесу кварцевой пробирки как зола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ производится в аппаратуре, принятой для одновременного определения углерода, водорода и серы [1] (фиг. 1).

Навеску вещества 5—6 *мг* берут в кварцевую пробирку *5*. Пробирку с навеской помещают в трубку для сожжения *4*, в которой находится контакт из платиновой фольги



Фиг. 1. Схема аппаратуры для одновременного определения углерода, водорода, серы и галоида.

1 — газоочистительный аппарат с электропечью; *2* — U-образная трубка с аскоритом; *3* — U-образная трубка с ангидроном; *4* — кварцевая трубка для сожжения; *5* — кварцевая пробирка для навески; *6* — горелка; *7*, *8* и *9* — электропечи; *10* — кварцевый аппарат, пришлифованный к трубке для сожжения; *11* — кварцевая лодочка с электролитически осажденным серебром для поглощения галоида; *12* — кварцевая лодочка с окисью кобальта для поглощения окислов серы; *13* — платиновый контакт; *14* — аппарат для поглощения воды; *15* — аппарат для поглощения двуокиси углерода; *16* — заключительная трубка с ангидроном

Таблица

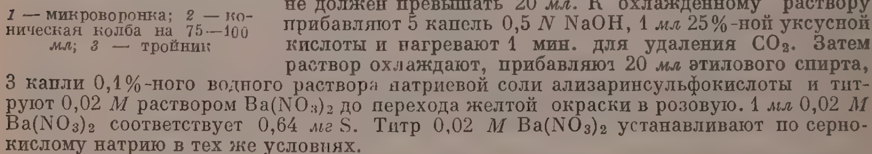
Примеры определений

Вещество	Температура в °С Co_2O_3	С в %		Н в %		S в %		Галоид в %		Р в %		Si в %	
		найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
2-(8-Хлорнафтил)этилсульфон $C_{12}H_{11}SClO_2$	470 485	56,45 56,14	56,57	4,24 4,20	4,35	12,73 12,50	12,58	13,86 14,17	13,92				
2-Йод-5-этилтиофен * C_6H_7SJ	500 490	30,65 30,42	30,26	3,00 2,90	2,96	13,45 13,34	13,46	53,46 53,34	53,32				
2-(ω-Бромундеканоил)тиофен * $C_{15}H_{23}SOBr$	430 420	54,85 54,84	54,37	7,04 7,01	7,00	9,98 9,83	9,68	24,35 24,52	24,12				
1-Этилтио-3-оксихлорфосфин-4-хлорбутадиен-1,3 $C_6H_8SPOCl_3$	480 490	27,16 27,19	27,14	2,96 2,93	3,04	12,03 11,82	12,07	40,26 40,02	40,07	11,70 11,86	11,67		
1-Пропилтио-3-оксихлорфосфин-4-хлорбутадиен-1,3 $C_7H_{10}SPOCl_3$	490 480	29,93 30,16	30,06	3,54 3,67	3,61	11,39 11,23	11,46	37,79 37,42	38,05	11,17 11,09	11,46		
Вещество а **	480 470	47,06 47,47	47,01 47,33	5,42 6,18	5,41 6,14	18,18 18,01	18,05	22,70 22,81	22,50			16,58 16,60	16,50

* Отклонение от теоретических результатов объясняется недостаточной чистотой анализируемых соединений.

** Вещество «а» представляет собой смесь двух соединений ($C_7H_{15}SiSN+C_6H_4NO_2Cl$). Содержание углерода и водорода рассчитано соответственно взятым навескам.

13 и кварцевая лодочка с окисью кобальта 12 для поглощения окислов серы. Галоид улавливается при 420° электролитически осажденным серебром [6, 7], помещенным в кварцевую или платиновую лодочку 11. Лодочку с окисью кобальта и пробирку с навеской располагают в трубке для сожжения, как показано на фиг. 1. Перед сожжением лодочку с серебром взвешивают и помещают в пришлифованный аппарат. Затем присоединяют поглотительные аппараты для воды 14 и двуокиси углерода 15. После этого начинают сожжение. Скорость тока кислорода за все время анализа должна быть 15—20 *мл/мин*.



Фиг. 2. Схема прибора для фильтрования

1 — микроворонка; 2 — коническая колба на 75—100 *мл*; 3 — тройник

Вода и двуокись углерода улавливаются в поглотительных аппаратах ангидроном и аскаритом, как обычно. Окислы серы поглощаются окисью кобальта, галоид улавливается серебром. Температура нагревания окиси кобальта для поглощения окислов серы составляет: для веществ, содержащих Cl и J, 470—500°, а для Br 410—430°. По окончании сожжения, которое длится 25—30 мин., отодвигают печи, нагревающие лодочки с серебром и окисью кобальта. Затем отъединяют поглотительные аппараты для воды и двуокиси углерода, вынимают лодочку с серебром и лодочку с окисью кобальта и через 15 мин. взвешивают сначала аппарат с ангидроном (H_2O), потом с аскаритом (CO_2), затем лодочку с серебром (Hal).

Содержимое лодочки с окисью кобальта переносят в стакан емкостью 50 *мл* и прибавляют 5 *мл* дистиллированной воды. Накрывают стакан стеклом и оставляют на ночь. Затем раствор фильтруют через маленький стеклянный фильтр непосредственно в колбочку для титрования (фиг. 2). Остаток в стакане промывают декантацией горячей водой. Объем раствора вместе с промывными водами не должен превышать 20 *мл*. К охлажденному раствору прибавляют 5 капель 0,5 *N* NaOH, 1 *мл* 25%-ной уксусной кислоты и нагревают 1 мин. для удаления CO_2. Затем раствор охлаждают, прибавляют 20 *мл* этилового спирта, 3 капли 0,1%-ного водного раствора натриевой соли ализаринсульфокислоты и титруют 0,02 *M* раствором $Ba(NO_3)_2$ до перехода желтой окраски в розовую. 1 *мл* 0,02 *M* $Ba(NO_3)_2$ соответствует 0,64 *мг* S. Титр 0,02 *M* $Ba(NO_3)_2$ устанавливают по сернокислому натрию в тех же условиях.

Для приготовления окиси кобальта углекислый кобальт в виде тонкоизмельченного порошка помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфеле при 800° до полного разложения. Перед употреблением окись кобальта прокаливают в токе кислорода при 410—500° в течение 15—20 мин. Для каждого сожжения берут 0,3—0,4 *г* препарата кобальта.

Примеры определений приведены в таблице.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод одновременного и раздельного определения углерода, водорода, серы и галоида.

2. Наличие в молекуле элементов, образующих при сожжении нелетучие окислы, не мешает определению. Эти элементы могут быть одновременно определены по привесу кварцевой пробирки как зольность.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
8.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

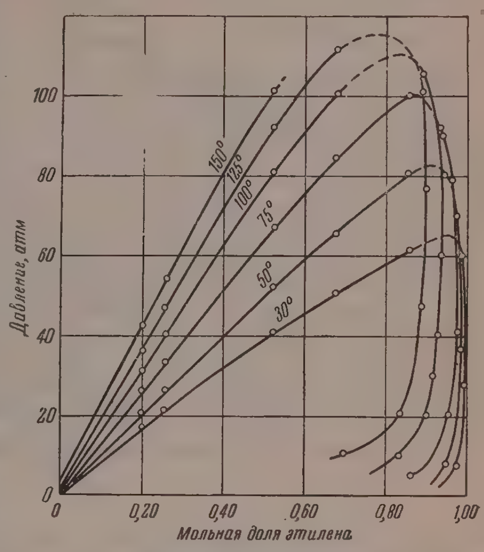
1. М. О. Коршун и Н. С. Шевелева, Ж. аналит. химии 7, 104 (1952).
2. М. О. Коршун и Е. А. Терентьева, Докл. АН СССР 100, 707 (1955).
3. В. А. Климова и Е. Г. Березницкая, Ж. аналит. химии 12, 424 (1957).
4. М. О. Коршун и В. А. Климова, Ж. аналит. химии 2, 274 (1947).
5. R. Geyer, Z. analyt. Chem. 146, 147 (1955).
6. В. А. Климова и Е. Н. Меркулова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).
7. Tetsuo Mitsui, Hiromu Sato, Mikrochim. acta, N 11, 1603 (1956).

Т. П. ЖУЗЕ, А. С. ЖУРБА и Е. А. ЕСАКОВ

ИЗУЧЕНИЕ $P-V-t-N$-СООТНОШЕНИЙ И ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ЭТИЛЕН — ЦИКЛОГЕКСАН

Данная работа является частью исследований $P-V-t-N$-соотношений и фазового равновесия в бинарных системах, состоящих из непредельных газов и углеводородов парафинового, нафтенового и ароматического рядов. Подобные системы представляют интерес в связи с тем, что сжатые непредельные углеводородные газы являются эффективными растворителями углеводородов и начинают находить себе практическое применение [1, 2]. Бинарные системы с непредельными газами изучены очень слабо.

Изучение $P-V-t-N$-соотношений и фазового равновесия в системе этилен — циклогексан производилось на установке, аналогичной описанной в литературе [3]. Были внесены лишь небольшие конструктивные изменения в отдельные ее аппараты. $P-V-t$-соотношения определяются для образца исследуемой системы постоянного веса, помещенного в так называемый сосуд равновесия. Методика измерения заключалась в следующем. В тщательно эвакуированный сосуд равновесия вводилось некоторое количество циклогексана и этилена, веса которых можно было знать с точностью до 0,02% и 0,4% соответственно. Температура в сосуде равновесия поддерживалась в пределах $\pm 0{,}05°$. Объем, занимаемый системой в сосуде равновесия, изменялся передавливанием в него определенного количества ртути из второго, предварительно градуированного сосуда с подвижным электроконтактом. Равновесное состояние смеси достигалось интенсивным перемешиванием ее электромагнитной мешалкой. Давление (p) в сосуде равновесия измерялось грузовыми манометрами с точностью до $\pm$ 0,125 *кг/см²* при $p > 25$ *кг/см²* и $\pm$ 0,025 *кг/см²* при $p < 25$ *кг/см²*. При определении объема системы в сосуде равновесия учитывались поправки на изменение объема сосуда равновесия от температуры и давления. Ошибка в измерении объема исследуемой системы в сосуде равновесия не превышала 0,3% при минимальных объемах смеси.



Фиг. 1. Фазовая диаграмма $P=f(N)_t$ системы этилен—циклогексан

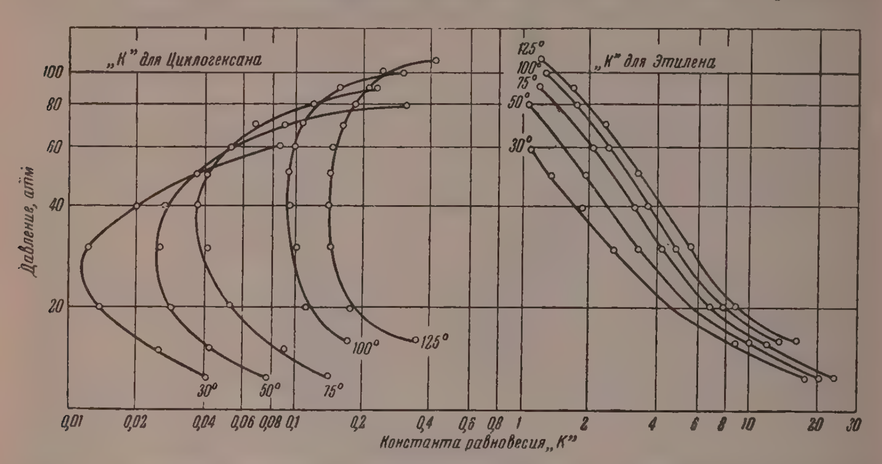
Этилен, использованный в данном исследовании, содержал 2,9% примеси этана. Циклогексан имел следующие константы: т. кип.: 80,9°; d_4^{20} 0,7801; n_D^{20} 1,4271.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

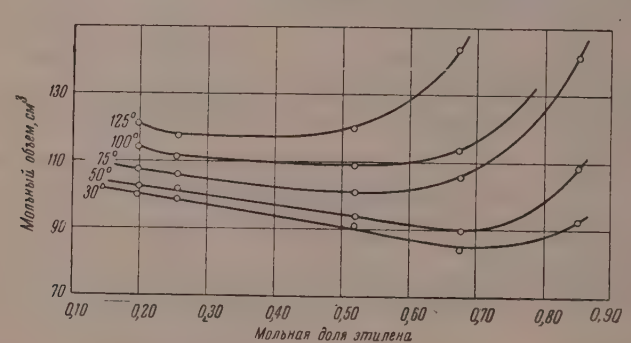
Для каждой из пяти смесей этилена с циклогексаном, соответствующих 20, 25, 50, 70, 85 мол.% этилена, были сняты изотермы $V = f(p)t$ при 30, 50, 75, 100, 125 и 150° в интервале давлений от 10 *атм* до давления, несколько превышающего давление насыщения для каждой смеси. По излому кривых $V = f(p)t$, вычерченных на крупномасштабных диаграммах, определялись давления насыщения и соответствующие им удельные объемы. Давления и удельные объемы, соответствующие точкам росы, по излому кривых $V=f(p)t$ и $\frac{\Delta V}{\Delta p} = f(p)t$ определить не удалось, так как установка не позволяла работать с достаточной точностью в области очень больших удельных объемов. Эти данные были определены в отдельной серии опытов на той же установке путем отбора проб газовой фазы при изобарных и изотермических условиях. Образец газовой фазы (1÷2 *л*) выпускали из сосуда равновесия в ловушку, погруженную в охладительную смесь (ацетон + твердая CO_2, $t = -60 \div -65°$). По показанию газовой бюретки, соединенной с ловушкой, определяли объем этилена, а по привесу ловушки (0,5÷1,5 *г*) — содержание циклогексана в газовой фазе. Ошибка этих определений не превышала 0,002 мольной доли этилена.

По данным первой и второй серии опытов построены кривые $p = f(N)t$, изображенные на фиг. 1. Верхние участки кривых проведены пунктирными линиями, так как критические параметры смесей нами не определялись. На фиг. 2 представлены константы

равновесия $K = \frac{y}{x} = f(P)t$ для этилена и циклогексана. По $P - V - t$ данным исследуемых смесей были подсчитаны их мольные объемы $V_м$, соответствующие давлениям насыщения при разных температурах. При этом, $V_м$ приведены нами к одному давлению 50 *атм* при помощи коэффициентов сжимаемости $z = -\frac{1}{V}\frac{dv}{dp}$, вычисленных из $P - V - t$ данных в области однофазного жидкого состояния. На фиг. 3 представлены кривые зависимости $V_м$ от мольной доли этилена N_2 при 50 *атм*. Как видно из кривых, при более низких температурах наблюдается почти линейное изменение мольного объема смеси, вплоть до значения $N_2=0{,}65$. При более высоких температурах, уже начиная с $N_2 = 0{,}50$, наблюдается резкое увеличение мольного объема с ростом N_2.



Фиг. 2. Зависимость константы равновесия от давления в системе этилен—циклогексан



Фиг. 3. Зависимость мольного объема раствора этилена в циклогексане от мольной доли этилена при 50 *атм*

ВЫВОДЫ

1. Исследованы $P - V - t$-соотношения пяти смесей этилена с циклогексаном в интервале давлений от 10 *атм* до давлений, превышающих давления насыщения каждой смеси при температурах 30—150°.

2. Определен состав сосуществующих фаз и вычислены константы равновесия для этилена и циклогексана в интервале давлений до 100 *атм* и температурах 30—125°.

3. Вычислены мольные объемы смесей, соответствующие давлениям насыщения каждой смеси, при температурах 30—125°.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых Академии наук СССР

Поступило 11.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. П. Жузе, Г. И. Юшкевич и Т. П. Сафронова, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 11 (1958).
2. Т. П. Жузе и Б. К. Шеремета, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1959, № 2.
3. B. H. Sage, W. N. Lacey, Trans. Amer. Inst Mining. Met. Engrs. 136, 138 (1940).

В. Х. МАТЮШЕНКО

АДСОРБЦИОННО-КИНЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИЙ СВЯЗЕЙ

Прежде чем прореагировать, молекула на поверхности катализатора образует адсорбционный, а затем каталитический комплекс. Характеристика таких комплексов позволяет глубже заглянуть в механизм процесса и может пролить свет на природу катализа. Баландин [1] предложил кинетический метод характеристики этих комплексов, позволяющий найти термодинамические функции адсорбционных комплексов и определить энергии связей в активированном каталитическом комплексе.

Ниже предлагается метод определения энергий связей реагирующих атомов органической молекулы с поверхностными атомами катализатора, который отличается от ранее предложенного кинетического метода [2] тем, что здесь достаточно, чтобы катализатор мог проводить хотя бы одну реакцию (в кинетическом методе — две или три реакции, что практически часто невыполнимо), и тем, что в отличие от кинетического метода здесь не требуется делать предположения о том, что несколько реакций катализируются одним и тем же активным центром катализатора. Все это позволяет глубже охарактеризовать индивидуальность активного центра.

Метод состоит в следующем. Например согласно мультиплетной теории энергию активации дегидрогенизации спирта можно представить как алгебраическую сумму энергий рвущихся и образующихся связей в активированном комплексе.

$$-\varepsilon = \sum_i \gamma_i Q_i, \tag{1}$$

где Q — энергия, необходимая для полного разрыва связи i, а коэффициент γ — степень деформации связи i, учитывающий, что реакция начинается гораздо раньше, чем происходит полный разрыв связи. Было найдено [2], что γ можно вынести за знак суммирования и положить

$$\gamma \approx {}^3/_4. \tag{2}$$

Тогда для дегидрогенизации спирта (1) можно переписать так

$$-\varepsilon = -\gamma Q_{\text{C—H}} - \gamma Q_{\text{O—H}} + 2\gamma Q_{\text{H—K}} + \gamma Q_{\text{C—K}} + \gamma Q_{\text{O—K}}. \tag{3}$$

Можно думать, что для теплоты образования предкаталитического адсорбционного комплекса имеет место равенство, похожее на (1)

$$\lambda = \sum_i \alpha_i Q_i. \tag{4}$$

Коэффициенты γ_i и α_i при одном и том же Q_i отличаются друг от друга, так как энергетическое положение атомов в каталитическом и адсорбционном комплексе несколько различно. Различие между γ_i и α_i не должно быть большим, так как различие между адсорбционным и каталитическим комплексами на одном и том же активном центре можно считать незначительным.

Далее мы будем считать, что реагирующие атомы органической молекулы в адсорбционном и каталитическом комплексах образуют с поверхностными атомами катализатора связи приблизительно равной прочности, т. е. мы полагаем

$$\gamma_{x-k} = \alpha_{x-k} \approx 0{,}75, \tag{5}$$

но, для того чтобы сохранить различие между адсорбционным и каталитическим комплексами, мы оставим в выражении для теплоты адсорбции коэффициенты α_i перед энергиями рвущихся связей в органических молекулах, положив их равными некоторой средней величине α. Тогда для теплоты адсорбции спирта, альдегида (или кетона) и водорода соответственно имеем:

$$\lambda_1 = -\alpha Q_{\text{C—H}} - \alpha Q_{\text{O—H}} + 2\gamma Q_{\text{H—K}} + \gamma Q_{\text{C—K}} + \gamma Q_{\text{O—K}}. \tag{6}$$

$$\lambda_2 = -\alpha Q_{\text{C=O}} + \gamma Q_{\text{O—K}} + \gamma Q_{\text{C—K}}. \tag{7}$$

$$\lambda_3 = -\alpha R_{\text{H—H}} + 2\gamma Q_{\text{H—K}}. \tag{8}$$

Равенства (2), (3), (6), (7) и (8) позволяют найти неизвестные α и Q_{x-k}, если определены λ_i. В настоящее время более детально разработан метод определения не индивидуальных λ_i, а разности $\lambda_i - \lambda_1 = \Delta\lambda_{i1}$, которая находится при изучении температурной зависимости процесса вытеснения продуктами реакции или посторонним веществом исходного вещества с активных центров катализатора [1].

Вычитая (6) из (7) и (8), находим

$$\Delta\lambda_{21} = \alpha\,(Q_{C-H} + Q_{O-H} - Q_{C=O}) - 2\gamma Q_{H-K}. \tag{9}$$

$$\Delta\lambda_{31} = \alpha\,(Q_{C-H} + Q_{O-H} - Q_{H-H}) - \gamma R_{C-K} - \gamma Q_{O-K}. \tag{10}$$

Сложив вместе (8), (9) и (10), получаем равенство для расчета * α

$$\Delta\lambda_{21} + \Delta\lambda_{31} - \varepsilon = \alpha\,(2Q_{C-H} + 2Q_{O-H} - Q_{C=O} - Q_{H-H}) - \gamma\,(Q_{C-H} + Q_{O-H}) \tag{11}$$

Получив значение α, можно из (9) или (3) и (10) найти Q_{H-K}. Для того чтобы раздельно определить Q_{C-K} и Q_{O-K}, необходимо дополнительно изучить процесс вытеснения водой (или другим веществом определенного строения) исходного спирта с активных центров катализатора, тогда получим

$$\Delta\lambda_{41} = \alpha Q_{C-H} - \gamma Q_{H-K} - \gamma Q_{C-K}, \tag{12}$$

что в сочетании с (3) или (9) позволяет определить Q_{O-K} или Q_{C-K}.

В прилагаемой ниже таблице приведены примеры расчетов по предлагаемому методу для случая дегидрогенизации изопропилового (для Cu*-этилового) спирта.

Таблица

Катализатор	α	Q_{H-K}	Q_{C-K}, / Q_{O-K} или $Q_{C-K}+Q_{O-K}$		ε	$\Delta\lambda_{21}$	$\Delta\lambda_{31}$	$\Delta\lambda_{41}$
Ni	0,759	55,0	86,1		8,9	3,7	14,5	—
Pt	0,611	46,5	93,6		17,2	0	—5,8	—
Co	0,660	50,1	92,7		12,4	0	0	—
Cu	0,667	50,6	93,6		10,1	0	0	—
Cu*	0,659	50,1	36,8	55,4	12,8	0	0	0
Ag	0,628	47,8	88,1		19,5	0	0	—
Fe	0,625	47,5	87,7		20,0	0	0	—
MnO	0,594	49,6	27,8	39,9	31,8	—6,85	11,65	—
ZnO	0,741	50,6	93,0		11,4	8,5	8,1	—

Как видно из таблицы, α действительно не очень отличается от $\gamma = 0{,}75$ и в среднем равно 0,66, а в отдельных случаях почти равно γ (экспериментальный материал взят из работ 1,3). Ранее [4] нами кинетическим методом на MnO были определены энергии связей $Q_{H-K} = 50{,}7$ *ккал/моль*, $Q_{C-K} = 26{,}7$ *ккал/моль*, $Q_{O-K} = 38{,}8$ *ккал/моль*, а также $\Delta\lambda_{21} = -6{,}85$ *ккал/моль* и $\Delta\lambda_{31} = 11{,}65$ *ккал/моль*. Адсорбционно-кинетическим методом находим $Q_{H-K} = 49{,}6$ *ккал/моль* и $Q_{O-K} + Q_{C-K} = 67{,}7$ *ккал/моль*. Это совместно со значением энергии активации дегидрогенизации циклогексена на MnO $\varepsilon = 32{,}0$ *ккал/моль* дает $Q_{C-K} = 27{,}8$ *ккал/моль* и $Q_{O-K} = 39{,}9$ *ккал/моль*. Если теперь рассчитать энергию активации дегидратации спирта на MnO, то получим $\varepsilon_{H_2O} = 29{,}3$ *ккал/моль* (опыт $\varepsilon_{H_2O} = 31{,}0$; ошибка $\sim 5\%$).

---

* При окончательной редакции этой статьи нам стала известна выполненная ранее работа С. Л. Кипермана, в которой он разбирал аналогичные вопросы и пришел к несколько отличным результатам (работа будет опубликована в Журнале физической химии).

ВЫВОДЫ

Предложен адсорбционно-кинетический метод определения энергий связи. Расчеты по предложенному методу удовлетворительно согласуются с ранее предложенными методами.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило 20.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Баландин, Вестн. Моск. ун-та, № 4, 137 (1957).
2. А. А. Баландин, Ж. общ. химии 16, 793 (1946).
3. П. Тетеня, Автореферат кандидатской диссертации, МГУ, 1957.
4. А. А. Толстопятова, А. А. Баландин и В. Х. Матюшенко, Изв. АН СССР. Отд. хим. н. (в печати).

Л. И. ЗАХАРКИН и И. М. ХОРЛИНА

ГИДРОГЕНОЛИЗ С—О-СВЯЗИ В ОРТОЭФИРАХ, АЦЕТАЛЯХ И НЕКОТОРЫХ ПРОСТЫХ ЭФИРАХ ПРИ ДЕЙСТВИИ ДИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙГИДРИДА

Диизобутилалюминийгидрид, являясь значительно более устойчивым соединением, чем литийалюминийгидрид, должен представить бо́льшие возможности для реакций восстановления, требующих жестких условий. Нами на примере гидрогенолиза С—О-связи в ряду ортоэфиры — ацетали и кетали — простые эфиры установлено, что диизобутилалюминийгидрид (ДАГ) может быть успешно применен как для восстановления С—О-связи в ортоэфирах, так и в ацеталях и кеталях и некоторых простых эфирах. Восстановление ортоэфиров протекает в мягких условиях (при 30°) согласно следующей схеме:

$$R-C(OC_2H_5)_3 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow RCH(OC_2H_5)_2 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlOC_2H_5$$
$$R = C_6H_5\ (I);\ C_3H_7\ (II)$$

Выход ацеталей составляет 90—95% от теорет.

Если восстановление литийалюминийгидридом ортоэфиров в ацетали проходит сравнительно легко [1,2], то ацетали и кетали не восстанавливаются литийалюминийгидридом в простые эфиры [3—6]. Лишь недавно было показано [7,8], что восстановление ацеталей в простые эфиры литийалюминийгидридом может быть проведено в присутствии хлористого алюминия. Однако при этом предполагают, что восстанавливаются не сами ацетали, а хлорацетали $RCHClOC_2H_5$, образующиеся из ацеталей при действии хлористого алюминия. Оказалось, что восстановление ацеталей и кеталей при помощи ДАГ гладко проходит при температуре 70—80°, давая с выходом 80—90% от теорет. соответствующие простые эфиры. Реакции восстановления протекают по схеме:

$$RCH(OC_2H_5)_2 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow RCH_2OC_2H_5 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlOC_2H_5$$
$$R = C_3H_7\ (III);\ i\text{-}C_4H_9\ (IV)$$

$$RR_1C\begin{matrix} O-CH_2 \\ | \\ O-CH_2 \end{matrix} + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow RR_1CHOCH_2CH_2OAl(i\text{-}C_4H_9)_2 \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow RR_1CHOCH_2CH_2OH$$
$$R = CH_3,\ R_1 = C_2H_5\ (V);\ R = CH_3,\ R_1 = C_6H_5\ (VI);\ RR_1 = (CH_2)_5\ (VII)$$

Гидрогенолиз простых эфиров под действием литийалюминийгидрида не происходит; только при использовании $LiAlH_4$— $AlCl_3$ на примере *p*-метоксибензиловых эфиров был проведен гидрогенолиз простой эфирной связи [9]. Нами показано, что ДАГ при температуре 120—140° вызывает гидрогенолиз простой эфирной связи. Эта реакция была исследована на примере этилбензилового эфира и фенетола. Восстановление проходит с выходом 87—92% от теорет.:

$$\underset{(VIII)}{C_6H_5CH_2OC_2H_5} + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow C_6H_5CH_3 + (i\text{-}C_4H_9)_2AlOC_2H_5$$

$$\underset{(IX)}{C_6H_5OC_2H_5} + (i\text{-}C_4H_9)_2AlH \rightarrow C_6H_5OAl(i\text{-}C_4H_9)_2 + C_2H_6$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Восстановление ортоэтилового эфира бензойной кислоты. К раствору 7,6 *г* (0,034 *М*) (I) в 10 *мл* сухого бензола прибавлено 4,8 *г* (0,034 *М*) ДАГ в 10 *мл* бензола с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не превышала 30°. Через 1 час перемешивания при этой температуре смесь разложена, получено 5,8 *г* (95% от теорет.) диэтилацеталя бензальдегида с т. кип. 140—142° (13 *мм*); n_D^{20}1,4775. Литературные данные [10]: т. кип. 145° (13 *мм*); $n_D^{24,5}$ 1,4721. Полученный ацеталь встряхивали с равным объемом концентрированной HCl в течение 2 час. Бензальдегид выделен в виде 2,4-динитрофенилгидразона с выходом 93%; т. пл. 237°.

Восстановление ортоэтилового эфира масляной кислоты. 6,8 *г* (0,048 *М*) ДАГ в 10 *мл* бензола прибавлено к 7 *г* (0,048 *М*) (II) в 10 *мл* бензола при температуре 30°. После 2-часового перемешивания при этой температуре отогнано из реакционной смеси 4,8 *г* (90% от теорет.) диэтилацеталя масляного альдегида с т. кип. 145—145,5°; n_D^{20} 1,3970; d_4^{20} 0,8320. Литературные данные [11]: т. кип. 145°; n_D^{20}1,3965; d_4^{20} 0,8311. Остаток перегнан в вакууме. Получено 7,8 *г* (89% от теорет.) диизобутилэтоксиалюминия с т. кип. 110—114° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4440. Найдено: С 64,37; 64,07; Н 12,28; 12,35; Al 14,24; 14,36%. $C_{10}H_{23}AlO$. Вычислено С 64,51; Н 12,31; Al 14,52%.

Восстановление диэтилацеталя масляного альдегида. К 5,4 *г* (0,037 *М*) (III) прибавлено 5,7 *г* (0,04 *М*) ДАГ, при этом температура реакционной смеси поднялась до 70—80°. Из реакционной смеси перегонкой выделено 3 *г* (80% от теорет.) бутилэтилового эфира с т. кип. 82°; n_D^{25} 1,3805; d_4^{25} 0,7442. Литературные данные [12]: т. кип. 81,2°; n_D^{25} 1,3788; d_4^{25} 0,7447.

Восстановление диэтилацеталя изовалерианового альдегида. Реакционная смесь, полученная прибавлением 7,5 *г* (0,0525 *М*) ДАГ к 8,4 *г* (0,0525 *М*) (IV) при 70—80°, растворена в 50 *мл* эфира и вылита в подкисленную ледяную воду. Получено 5 *г* (83% от теорет.) изоамилэтилового эфира с т. кип. 110—112°; n_D^{20} 1,3923; d_4^{20} 0,7613. Найдено: С 72,20; 72,42; Н 13,82; 13,90%. $C_7H_{16}O$. Вычислено: С 72,35; Н 13,87%.

Восстановление циклического кеталя метилэтилкетона. 8,1 *г* (0,07 *М*) (V) восстановлены 10 *г* (0,07 *М*) ДАГ аналогично вышеописанному. При перегонке реакционной смеси получено 16,5 *г* (91% от теорет.) диизобутил-2-(вторично-бутилокси) этоксиалюминия. Найдено: С 65,10; 65,30; Н 12,17; 12,05; Al 10,88; 10,80%. $C_{14}H_{31}O_2Al$. Вычислено: С 65,08; Н 12,09; Al 10,82%.

14 *г* этого соединения растворены в 50 *мл* эфира и разложены разбавленной серной кислотой. Получено 5,5 *г* (87,5%) моно-вторично-бутилового эфира этиленгликоля с т. кип. 155—156°; n_D^{20} 1,4180; d_4^{20} 0,8946. Найдено: С 60,53; 60,60; Н 11,93; 11,90%, $C_6H_{14}O_2$. Вычислено: С 60,95; Н 11,94%.

Восстановление циклического кеталя циклогексанона. 7,1 *г* (0,05 *М*) (VII) восстановлены 7,1 *г* (0,05 *М*) ДАГ. После разложения реакционной смеси разбавленной серной кислотой выделено 6,5 *г* (91%) моноциклогексилового эфира этиленгликоля с т. кип. 112° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4648; d_4^{20} 0,9904. Найдено: С 66,00; 66,05; Н 11,07; 11,05%. $C_8H_{16}O_2$. Вычислено: С 66,63; Н 11,19%.

Восстановление циклического кеталя ацетофенона. При восстановлении 10 *г* (0,061 *М*) (VI) 9 *г* (0,065 *М*) ДАГ получено 8 *г* (80%) моно-(1-фенил) этилового эфира этиленгликоля с т. кип. 128—130° (12 *мм*); n_D^{20} 1,5140; d_4^{20} 1,0410. Найдено: С 72,10; 72,36; Н 8,40; 8,45%. $C_{10}H_{14}O_2$. Вычислено: С 72,26; Н 8,49%.

Взаимодействие диизобутилалюминийгидрида с этилбензиловым эфиром. 9 *г* (0,066 *М*) (VIII) нагреты с 10 *г* (0,07 *М*) ДАГ в течение 4 час. при 110—120°. Из реакционной смеси отогнан толуол с т. кип. 110—111°; n_D^{20} 1,4958; выход 5,6 *г* (92%); 2,4-динитротолуол, т. пл. 71° [13].

Взаимодействие фенетола с диизобутилалюминийгидридом. 6,1 *г* (0,05 *М*) (IX) нагреты с 7,3 *г* (0,055 *М*) ДАГ до 130—140°, при этом происходило выделение этана (1000 *мл*). После разложения реакционной смеси фенол выделен в виде 2,4,6-трибромфенола; выход 14 *г* (87,5%); т. пл. 96° (из спирта). Литературные данные [14]: т. пл. 95—96°.

ВЫВОДЫ

1. Ортоэфиры легко восстанавливаются диизобутилалюминийгидридом до ацеталей.
2. Ацетали и кетали гладко восстанавливаются диизобутилалюминийгидридом в соответствующие простые эфиры.
3. Диизобутилалюминийгидрид вызывает гидрогенолиз С—О-связи в некоторых простых эфирах.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
22.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. J. Morgenthay, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5005 (1951).
2. A. Roedig, E. Degener, Chem. Ber. 83, 1469 (1953).
3. C. S. Marvel, H. W. Hill, J. Amer. Chem. Soc. 73, 481 (1951).
4. W. E. Parham, H. Wynberg, F. L. Pamp, J. Amer. Chem. Soc. 75, 2065 (1953).
5. W. Oroshnik, A. D. Mebane, G. Karmas, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1053 (1953).
6. C. S. Marvel, J. J. Drysdale, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4601 (1951).
7. H. M. Donkas, T. D. Fontaine, J. Amer. Chem. Soc. 75, 5355 (1953).
8. E. L. Ellel, M. Rerick, J. Organ. Chem., 23, 1088 (1958).
9. B. R. Brown, C. A. Somerfield, Proc. Chem. Soc. 1958, 7.
10. H. W. Post, J. Organ. Chem. 5, 244 (1940).
11. J. Dechamps, M. Paty, P. Pincau, Compt. rend. 238, 911 (1954).
12. J. E. Norris, G. W. Rigby, J. Amer. Chem. Soc. 54, 2088 (1932).
13. J. H. Bruun, R. T. Leslie, S. T. Schicktanz, Z. analyt. Chem. 88, 466 (1932).
14. N. Lassar—Cohn, O. Schultze, Ber. 38, 3297 (1905).

А. М. ПОЛЯКОВА, М. Д. СУЧКОВА, В. М. ВДОВИН, В. Ф. МИРОНОВ, В. В. КОРШАК и А. Д. ПЕТРОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АЦЕТИЛЕНА С ГИДРИДСИЛОКСАНАМИ И ГИДРИДСИЛАНАМИ

В последние годы значительное внимание уделяется синтезу кремнеорганических полимеров, содержащих в основной цепи связи $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ или $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ наряду со связями $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$ [1—4]. Нами получены подобные полимеры путем взаимодействия очищенного ацетилена с дисилоксанами типа: $HR_2SiOSiR_2H$, где $R = CH_3$ и C_2H_5.

Реакция осуществляется при атмосферном давлении в присутствии катализатора, 0,1 *M* раствора платинохлористоводородной кислоты в изопропиловом спирте или платины на угле. Полимеры представляют собой густые масла. Как показали инфракрасные спектры поглощения, данные элементарного анализа и результаты определения молекулярного веса, макромолекулы этих полимеров состоят из звеньев:

$$-\left[-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-O-\underset{R}{\overset{R}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-CH_2-CH_2-\right]_n-,$$

где $n = 2—14$. Аналогичным образом очищенный ацетилен может быть использован в условиях атмосферного давления * и для синтеза α, ω—полихлордисилэтанов. Так, при пропускании ацетилена в $(CH_3)C_6H_5SiClH$ в присутствии 0,1 *M* раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте получен $Cl(CH_3)C_6H_5SiCH_2CH_2SiC_6H_5(CH_3)Cl$, пригодный для синтеза линейных полимеров с чередующимися силоксановыми и углеводородными звеньями. В случае CH_3SiCl_2H из реакционной смеси выделен $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ и возвращен неизмененным CH_3SiCl_2H.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

П о л у ч е н и е п о л и м е р о в. Очищенный от примесей ** ацетилен барботировался при комнатной температуре в дисилоксан, содержащий катализатор, 0,1 *M* раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте. Реакция сопровождалась разогреванием. Когда температура реакционной смеси заметно снижалась, барботирование продолжали при нагревании до 120° в течение 4 час. В случае применения в качестве катализатора платины на угле реакцию начинали при 120°. По окончании нагревания реакционную смесь разбавляли сухим бензолом и фильтровали, бензол отгоняли в вакууме, остаток — масло доводили до постоянного веса при 120° (4 *мм*). Полимеры выделялись также и осаждением из бензольного раствора метиловым спиртом. Выделенные таким образом полимеры затем анализировались: определялся элементарный состав,

---

* До настоящего времени подобные соединения получались из ацетилена в условиях повышенного давления [5, 6].

** Неочищенный ацетилен не пригоден для реакции, вероятно, вследствие отравления катализатора.

Таблица

Взаимодействие ацетилена с дисилоксанами в течение 4 часов при 120° и атмосферном давлении

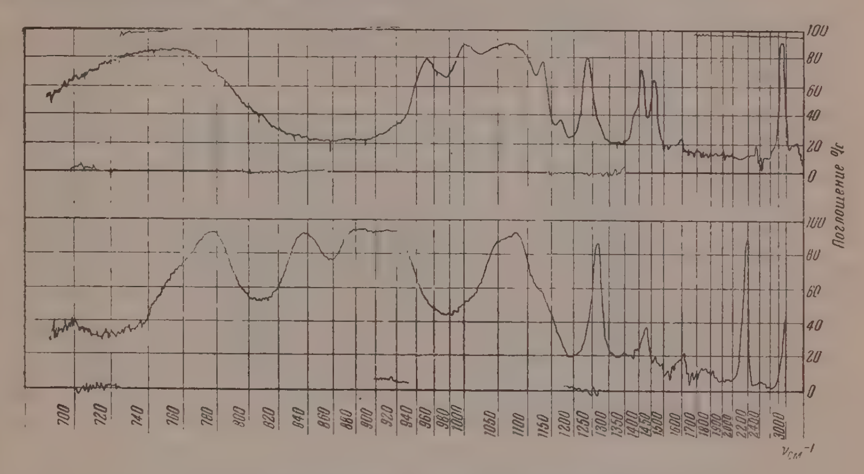
Номер опыта	Дисилоксан (количество в *г*)	Катализатор (количество)	Молекулярный вес полимера	Выход полимера, в вес. %	Внешний вид полимера	Элементарный состав полимера: найдено, в %, C	найдено, в %, H	найдено, в %, Si	вычислено, в % **, C	вычислено, в % **, H	вычислено, в % **, Si
1	Тетраметилдисилоксан (1,5573)	H_2PtCl_6 (0,02 *мл*)*	2218	30,0	Густое масло	44,81 44,75	9,76 9,98	34,54 34,31	44,95	10,06	35,01
2	Диметилдиэтилдисилоксан (1,7366)	H_2PtCl_6 (0,03 *мл*)*	980	87,0	Желтоватое масло	51,15 51,22	10,72 10,69	29,47 29,33	51,08	10,70	29,79
3	Диметилдиэтилдисилоксан (1,2900)	Платина на угле (5%) (0,2 *г*)	1643	79,1	Бесцветное густое масло						
4	Тетраэтилдисилоксан (1,0128)	H_2PtCl_6 (0,03 *мл*)*	463	87,4	Желтоватое масло	55,85 59,95	10,87 10,76	25,24 25,43	55,54	11,13	25,94

* 0,1 *M* раствор в сухом изопропиловом спирте.

** Вычислено в расчете на звено $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-CH_2-CH_2-$.

молекулярный вес (криоскопическим методом в бензоле), снимались инфракрасные спектры поглощения (призма NaCl). Полученные данные представлены в таблице и на фиг. 1 (для непереосажденных образцов).

1,2 - Бис - (фенилметилхлорсилил)этан $Cl(CH_3)(C_6H_5)SiCH_2CH_2Si(C_6H_5)(CH_3)Cl$. Очищенный ацетилен барботировался в 13,1 г $(CH_3)C_6H_5SiClH$ в присутствии 1 капли 0,1 *М* раствора H_2PtCl_6 в изопропиловом спирте. Реакционную смесь нагревали в течение 2,5 час. в интервале 100—120°, после чего она не закипала при нагревании до 250°, по охлаждении содержимое колбы закристаллизовывалось. При разгонке вещества под вакуумом получено 12,5 г бесцветного продукта с т. кип. 173—4° (2 *мм*), т. пл. 59—60°, выход 88% на взятый хлорид. Найдено: Cl 20,9, 20,8% $C_{16}H_{20}Si_2Cl_2$. Вычислено: Cl 20,9%.



Инфракрасные спектры поглощения:

А — продукт взаимодействия ацетилена с тетраэтилдисилоксаном
Б — тетраэтилдисилоксана

1,2 - Бис - (метилдихлорсилил)этан $Cl_2(CH_3)SiCH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$. При пропускании ацетилена в 30 г кипящего CH_3SiCl_2H, содержащего 3 капли указанного выше катализатора, температура возросла с 42 до 45° за 3 часа. Разгонкой возвращено 24 г не вошедшего в реакцию CH_3SiCl_2H и получено 3 г $Cl_2CH_3SiCH_2CH_2SiCH_3Cl_2$ с т. кип. 208—210° и т. пл. 30—32°. Выход 9%. Литературные данные: т. кип. 109—111°/ 3 *мм*, т. пл. 32,5° [7]. Инфракрасные спектры поглощения сняты Н. А. Чумаевским, за что приносим ему глубокую благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция взаимодействия ацетилена с дисилоксанами: тетраметил-, тетраэтил- и диметилдиэтилдисилоксаном. Получены полимеры в виде густых масел.
2. Изучены реакции взаимодействия ацетилена с гидридхлорсиланами: метилфенилхлорсиланом и метилдихлорсиланом, установлено, что в присутствии H_2PtCl_6 при атмосферном давлении реакция протекает с образованием α-, ω-ди(алкил(или арил)хлорсилил)этанов.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского Академии наук СССР

Поступило
25.V.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. J. W. Curry, J. Amer. Chem. Soc. 78, 1636 (1956).
2. В. В. Коршак, А. М. Полякова, В. Ф. Миронов и Е. С. Тамбовцева, Изв. АН СССР, Отд. хим н. 1959, 1116.
3. K. Kojima, Bull. Soc. Chim. Japan 31, 663 (1958).
4. К. А. Андрианов, В. С. Лезнов и А. К. Дабагова, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1957, 459.
5. А. Д. Петров, К. А. Андрианов и др., Хим. наука и пром-сть 4, № 5, 679 (1958).
6. J. L. Speier, D. b. Hook, Амер. пат. № 2823218, 11.02.58.
7. В. М. Вдовин и А. Д. Петров. Ж. общ. химии (1960).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

Глубокоуважаемый редактор!

Высокая активность галогенхинонов при взаимодействии с аминами нами была использована для получения полимерных соединений. При взаимодействии эквимолекулярных количеств хлоранила с бензидином в спиртовом растворе или в растворе диметилформамида в присутствии ацетата натрия образуется неплавкий полимер, темно-коричневого, почти черного цвета. В зависимости от условий реакции и количества взятого ацетата натрия получают полимеры различной растворимости и состава. Так, при проведении поликонденсации эквимолекулярных количеств хлоранила и бензидина с 2 *M* ацетата натрия в спирте получают полимеры, содержащие приблизительно два атома хлора на основное звено. Эти полимерные вещества растворимы в серной и муравьиной кислотах и в значительной мере в диметилформамиде.

Взаимодействие хлоранила с бензидином, взятых в эквимолярном отношении в растворе диметилформамида в присутствии двукратного избытка ацетата натрия приводит к получению полимеров, у которых атомы хлора замещены на ацетатные остатки. Полимер растворим в серной кислоте и нерастворим в диметилформамиде. Строение этого полимера, вероятно, следующее:

где $n \approx 5$
$Ac = CH_3COO$—

Найдено: C 66,2; H 5,47; H 7,73; Cl 1,27%. Вычислено: C 66,4; H 4,07; N 7,58, Cl 1,38%.

В инфракрасных спектрах полимера обнаружены линии интрамолекулярных водородных связей и амино-групп.

Полиаминохиноны характеризуются высоким значением константы магнитной восприимчивости ($\varkappa = 1{,}28 \cdot 10^6$) и зависимостью $\varkappa$ от напряженности магнитного поля.

Полиаминохиноны показывают широкий сигнал электронного парамагнитного резонанса с расстояниями между максимумами 500—600 эрстед. Полиаминохинон образует неплавкие и нерастворимые комплексы с медью и рядом других металлов. Содержание металла в комплексах 8—15%. Полученные комплексы, вероятно, содержат клешневидно связанные атомы металла:

Спектр ЭПР этих комплексов дает широкую асимметричную линию, отличающуюся от спектра ЭПР полиаминохинона поглощением в нулевом поле.

А. А. Берлин и Н. Г. Матвеева

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР

Поступило
5.VI.1959

Глубокоуважаемый редактор!

Большой теоретический интерес представляет синтез полимерных хелатных соединений, состоящих в основном из углерода, азота и металлов. Такие полимеры были получены, исходя из тетрацианэтилена и металлов или их соединений. При взаимодействии 1 *М* ацетилацетоната меди с 2 *М* тетрацианэтилена под вакуумом при температурах от 160 до 300° протекает реакция комплексования, сопровождающаяся выделением ацетилацетона. Образующийся полимер представляет неплавкий черный продукт нерастворимый в органических растворителях. Полимер также не растворяется в щелочах и разбавленных кислотах и не разрушается при взаимодействии с ними.

ИК-спектр образца полимера не позволил выяснить сколько-нибудь интенсивных полос поглощения в диапазоне 700—3000 $см^{-1}$, за исключением полосы 2224 $см^{-1}$, соответствующей CN-группе. Отсутствие полос поглощения в указанной области, повидимому, связано с образованием полимеров паркетной структуры предположительного строения:

Элементарный состав полученного хелатного соединения указывает на присутствие ацетилацетонатных групп, что согласуется с данными ИКС. Найдено: С 47,32; 47,43; N 21,93, 22,02; Н 1,73, 1,68; Cu 17,06, 17,02%. Вычислено: С 45,08; N 35,04; Cu 19,88%.

Образцы полимера показывают широкие линии электронно-парамагнитного резонанса высокой интенсивности, с расстоянием между максимумами 500—700 эрстед.

При взаимодействии эквимолекулярной смеси ацетилацетоната меди, тетрацианэтилена и фталонитрила образуется сополимерное хелатное соединение, вероятно, ленточной структуры.

А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева и А. И. Шерле

Лаборатория анизотропных структур
Академии наук СССР

Поступило
5.VI.1959

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

СОДЕРЖАНИЕ ЗА 1959 г.

№ 1

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 2

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 3

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 5

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 6

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 7

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

№ 8

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 9

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 10

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ХРОНИКА

№ 11

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

№ 12

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1959, № 12

УКАЗАТЕЛИ ЖУРНАЛА ЗА 1959 г.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

СОДЕРЖАНИЕ

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

CONTENTS

INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

ORGANIC AND BIOLOGICAL CHEMISTRY

SHORT COMMUNICATIONS

LETTERS TO THE EDITOR

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

1. В «Известиях АН СССР, Отд. хим. наук» печатаются работы членов Отделения и научных сотрудников химических институтов и учреждений, входящих в Отделение. Присылаемые в журнал статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором данных и иметь разрешение института на опубликование.

2. Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора, затем дается название статьи на русском и английском языках; заканчивается статья выводами.

3. В конце статьи должны быть указаны институт, в котором была выполнена работа, точный адрес и телефон автора.

4. Статьи должны быть отпечатаны на машинке с одной стороны листа через два интервала и иметь поля в 3—5 *см* с левой стороны.

Страницы рукописи, в том числе и литература, должны быть перенумерованы.

Статьи представляются в редакцию в двух экземплярах. Объем статьи не должен превышать 0,5 печ. листа — 16 стр. на машинке; объем «Кратких сообщений» — 5 стр. на машинке; объем «Писем редактору» — 1 стр. (1800 знаков).

5. Все формулы должны быть вписаны четко от руки чернилами, особенно отчетливо должны быть вписаны индексы и показатели степени.

Греческие буквы должны быть подчеркнуты красным карандашом.

6. Во избежание ошибок следует делать ясное различие между прописными и строчными буквами латинского алфавита, для чего заглавные буквы надо подчеркнуть снизу двумя черточками (особенно такие буквы, как: U и u, S и s, V и v, W и w, K и k, O и o, I и i, C и c, P и p).

7. Цитируемая в статье литература должна даваться в общем списке в конце статьи; в тексте ссылки на цитируемую литературу отмечаются порядковой цифрой в квадратных скобках например: [1].

8. Литература должна быть оформлена в следующем порядке:

а) для книг должны быть указаны инициалы и фамилия автора, точное название книги, город, где она издана, издательство, номер тома (подчеркнуть) и год издания;

б) для журналов должны быть указаны инициалы и фамилия автора, название журнала, номер тома (подчеркнуть), страницы и год (в скобках).

9. Все рисунки даются отдельно от рукописи и также в двух экземплярах. Подписи к ним даются на отдельных листах. На обороте рисунка должны быть указаны фамилия автора, название статьи и номер рисунка. На левой стороне страницы рукописи выносятся номера рисунков, например: фиг. 2.

10. На рисунках должны быть даны самые необходимые обозначения; все подробности выносятся в подписи к рисункам.

На абсциссе и ординате графиков должны быть указаны откладываемые величины и их единицы измерения.

11. Редакция посылает автору 1 корректуру. Изменения и дополнения в тексте не допускаются.

Корректура должна быть выслана обратно в редакцию в течение суток с момента ее получения.

12. После опубликования статьи автор получает 50 оттисков своей работы.

Цена 15 руб.